

日 本 大 學
工 學 研 究 所 彙 報

第 9 號

目 次

	頁
N-52 輕飛行機の着陸装置の空気力学的特性	1
再生式ガスタービンの性能	5
線型減衰を有する非線型復元力系の強制振動の perturbation method による解 (第2報)	16
金属塩水溶液の流電作用による金属表面の変遷に関する研究(第7報)	21
金属塩水溶液の流電作用による金属表面の変遷に関する研究(第8報)	27

昭和 29 年 9 月



U. of ILL. LIBRARY

AUG 7 1972

CHICAGO CIRCLE

JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE OF TECHNOLOGY,
NIHON UNIVERSITY.

No. 9 September, 1954

CONTENTS

	page
Aerodynamic Characteristics of the Landing Gear of the N-52 Lightplane..... <i>By Masao MATSUZAKI and Kazuo OCHIAI...</i>	1
The Performances of a Gas-Turbine with Regenerator <i>By Hiroshi EGUCHI...</i>	5
Solution for the Forced Oscillation of the Nonlinear Restoring Force System with Linear Damping by the Perturbation Method (The 2nd Report)..... <i>By Hiroshi NAGAO...</i>	16
A Study on the Changes of Metal Surface Caused by Electrolysis in Metallic Salt Solutions (Report 7)..... <i>By Nobuteru AWA...</i>	21
A Study on the Changes of Metal Surface Caused by Electrolysis in Metallic Salt Solutions (Report 8)..... <i>By Nobuteru AWA...</i>	27

These publications are issued at irregular intervals. The authors alone are responsible for the contents of these reports.

N-52 軽飛行機の着陸装置の空気力学的特性

(1954年 6 月 5 日受理)

松 崎 政 夫¹⁾・落 合 一 夫²⁾

Aerodynamic Characteristics of the Landing Gear of the N-52 Lightplane

By Masao MATSUZAKI

Kazuo OCHIAI

Lift and drag of the landing gear of the N-52 lightplane were measured in the 2.0 m wind-tunnel. The model used was full-scale sized, and the wind velocity was 30 m/s, thus the Reynold's number was 8.8×10^5 . The results are shown in figs. 4~7, where the wing area is taken as 12.0 m^2 .

Using these results, we can expect about 10% increase in the maximum speed of the airplane when gear is assumed to be retracted.

本学機械工学科で基礎設計を行い、岡村製作所で製作した N-52 軽飛行機（第 1 図）の性能計算にあたって、着陸装置の空気抵抗は従来の資料から推算したが、その推算結果にはあまり信用がかけないと思われる、且つこの種の軽飛行機の着陸装置に関する実験に基づいた資料が非常に少いので、その資料を得る目的をも併せてこの実験を行ったものである。

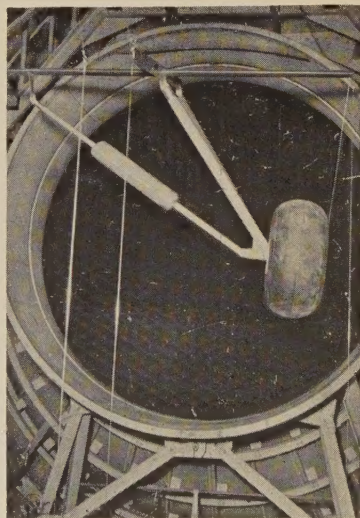
実験には、東京大学理工学研究所の吹出口径 2 米のゲッチャー型風洞を使用した。

1. 実験方法

N-52 軽飛行機の着陸装置の実物大模型（片脚分）により二分力風洞実験を行い次の章に示すような結果を得た。この着陸装置は、パイパー型の軽飛行機に取付けてあるものと同一のもので、この型式の着陸装置をつけた他の飛行機に対しても、この実験結果が適用できるもの

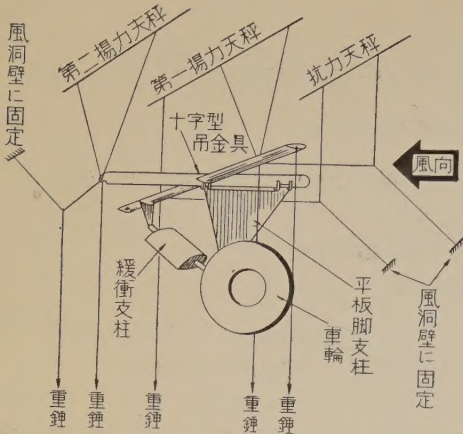


第 1 図 N-52（科学朝日写真）



第 2 図 実験装置（2 m 風洞）

- 1) 元機械工学科助手，現日本航空株式会社技術課
- 2) 機械工学科助手



第3図 実験装置

と思う。模型は、金属、木、紙、塗料等を用いて脚柱部分を製作し、車輪は実際に使用していたものを取付けた。

実験には、この模型を十字型の吊り金具を製作して取付け、風洞試験法の三分力測定用の吊り方に準じて吊下げた(第2,3図)。この場合、第二揚力天秤はクランプして直接測定には使用しないが、模型を保持し迎角を変えるために使用される。又第二揚力天秤は、エッジにより第一揚力天秤にのっているから、第一揚力天秤における揚力の読みは、この両者の和となって表われる。

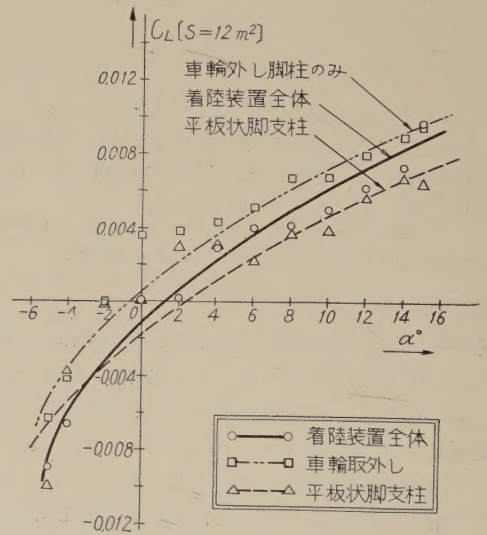
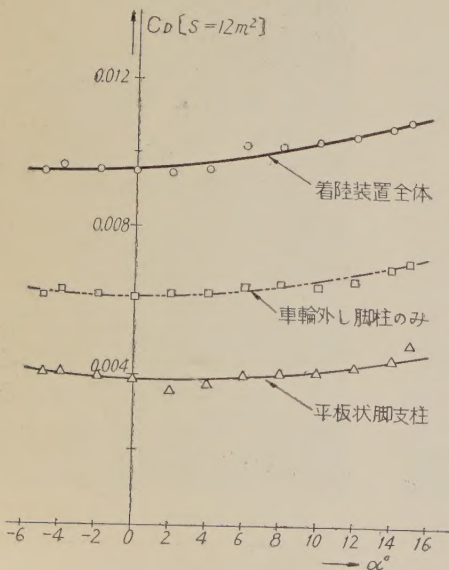
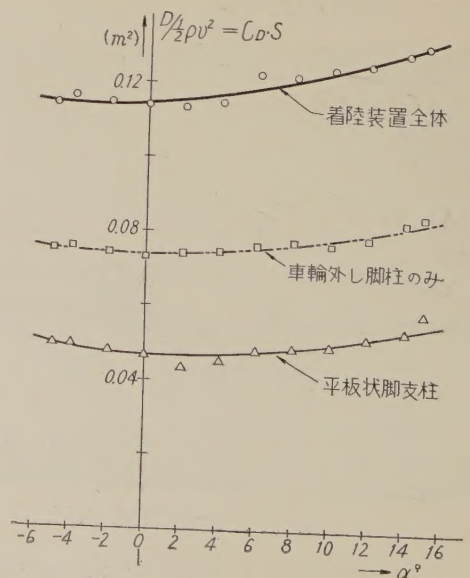
風速は 30 m/sec の一定とし、迎角を -5° 乃至 $+15^\circ$ 度の間で 2° おきに変え、各角度における抗力及び揚力

を測定した。レイノルズ数は、車輪の直径を基準長さにとった場合、 $Re=8.8 \times 10^5$ であった。

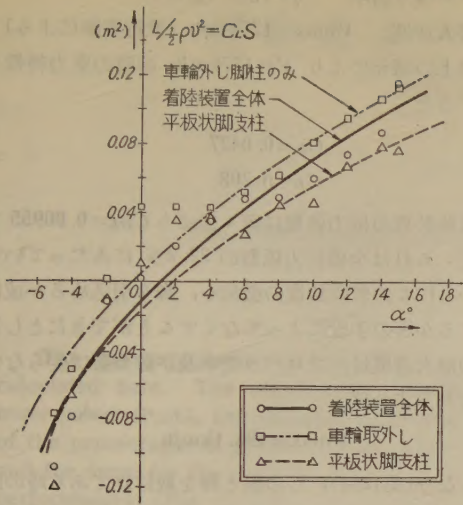
2. 実験結果

測定値及び計算結果は片脚分であるから、2倍して両脚分に直した値を第4図乃至第7図に示す。但しこの中で平板状脚支柱のみの実験は風速 25 m/sec で行った。

結果を要約すれば第1表の通りである。

第5図 迎角 α と揚力係数 C_L 第4図 迎角 α と抗力係数 C_D 

第6図 迎角と抗力



第7図 迎角と揚力

第1表 実験結果

内 訳	$C_D (S=12 \text{ m}^2)$	$D / \frac{\rho}{2} v^2 (\text{m}^2)$
着陸装置全体	0.00955	0.114
車輪のみ	0.00335	0.040
車輪外し脚柱のみ	0.00620	0.074
平板状脚支柱	0.00380	0.047

この着陸装置では、車輪の抵抗は着陸装置全体の35%を占めている。又平板状脚支柱は、その形状のため抗力と同程度の揚力を生じていることが注目される(第5図、第7図)。

3. 計算結果との比較

着陸装置の各部分の抗力に関する従来の資料から、各部分ごとに抗力を計算した値と、実測値とを比較してみた。

(A) 計算結果

両脚とし、主翼面積 $S=12 \text{ m}^2$ とする。

C_D' = その部品の形状に関する抗力係数(航空工学便覧)

S' = その部品の正面面積 (m^2)

C_D = その部品の抗力係数

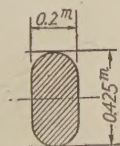
(a) 主車輪

低圧タイヤ サイズ (6・00-6)

$$C_D' = 0.250$$

$$S' = 0.085 \text{ m}^2 \text{ (1個)}$$

$$C_D = 0.250 \times (0.085/12) \times 2 = 0.0002$$



第8図 車輪

(b) 緩衝支柱

A 部 (断面 流線形)

$$C_D' = 0.0507$$

$$S' = 0.0231 \text{ m}^2$$

$$C_D = 0.0507 \times (0.0231/12) \times 2 = 0.0002$$

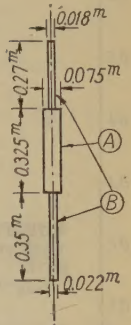
B 部 (断面 円形)

$$C_D' = 0.74$$

$$S' = 0.0077 + 0.00486$$

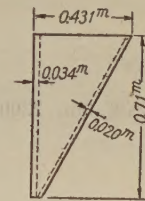
$$= 0.01256 \text{ m}^2$$

$$C_D = 0.74 \times (0.01256/12) \times 2 = 0.00155$$

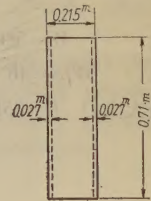


第9図 緩衝支柱

(c) 平板状脚支柱



第10図 平板状脚支柱



第11図 近似平板状脚支柱

平板状脚支柱(第10図)は矩形(第11図)におきかえて計算する。

$$C_D' = 1.0$$

$$S' = 0.0192 \text{ m}^2$$

$$C_D = 1.0 \times 0.0192/12 \times 2 = 0.0032$$

従って計算値は以上の値を合計して

$$C_{DL} = \sum C_D = 0.00849$$

各部の間の干渉を考慮して、この10%増をとれば

$$C_{DL} = 0.00934$$

(B) 実験結果

この値を第4図の実験結果より求めると

$$C_{DL} = 0.00955$$

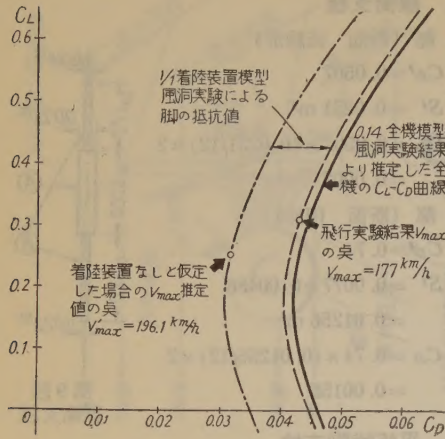
(C) 実験結果との差

実験結果との差は約2%程度であって、ここに示したような計算により、大凡の値は見積り得るといえる。

4. 着陸装置の抵抗が性能に及ぼす影響

今、この着陸装置を備えた N-52 軽飛行機の性能について考えて見る。この計算に必要な N-52_ の主要諸元は

$$\text{主翼面積 } S = 12 \text{ m}^2$$



第12図 C_L - C_D 曲線

総重量 $W=560\text{kg}$
翼面荷重 $W/S=46.5\text{kg/m}^2$
発動機最大出力 $P=65\text{HP}$ (高度 0m, 2300r.p.m.)

プロペラ効率 $\eta=78\%$ (假定)
最大速度 $V_{max}=177\text{km/h}$ (飛行実験による)
以上の諸元より $V=177\text{km/h}$ の時の空力特性を計 算すると

$$C_D=0.0427$$
$$C_L=0.308$$

着陸装置の抗力係数は第4図より $C_{DL}=0.00955$ であ つて、これは全機抗力係数の 22.2% にあたっている。
かりにこの着陸装置の抵抗を、脚を引込めるか或は投 下するか等の手段によってなくすることができたとした場 合の最大速度は、プロペラ効率及び総重量は変わらないと して計算すれば

$$V_{max}=196.1\text{km/h}$$

となり(第12図)、この値と脚を取付けてある時の最大 速度 177km/h と比較すれば、約 19km/h (10.7%) の 速度の増加が期待できるということになる。

V (km/h)	C_L	C_D	備考
177.0	0.308	0.0427	飛行実験結果
196.1	0.308	0.0331	脚を引込めた場合
177.0	0.308	0.0427	脚を取付けた場合
196.1	0.308	0.0331	脚を取付けた場合

この値と脚を取付けてある時の最大速度 177km/h と比較すれば、約 19km/h (10.7%) の速度の増加が期待できるということになる。

果 然 然 信 (A)

果 然 然 信 (A)

果 然 然 信 (A)

果 然 然 信 (A)

果 然 然 信 (A)

果 然 然 信 (A)

果 然 然 信 (A)

果 然 然 信 (A)



再生式ガスタービンの性能

(1954 年 3 月 25 日受理)

江 口 淳¹⁾

The Performances of a Gas-Turbine with Regenerator

By Hiroshi EGUCHI

The thermodynamical performances of a constant pressure gas-turbine with regenerator are calculated here. The effectiveness of heat exchanger η_{TE} affects the performances (the specific horse-power HP_E/G_a and the thermal efficiency η) of a gas-turbine as shown in Fig. 2~13. Each of the percentages of pressure drops to the static pressure for the air-side of heat exchanger $\Delta P_a/P_c$ and the same for the gas-side $\Delta P_g/P_E$ and also for the combustion chamber $\Delta P_B/P_{c1}$ affect the performances. (Fig. 17~18).

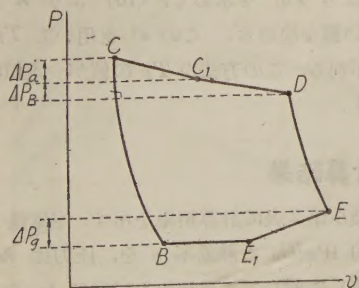
Fig. 14 shows the pressure ratio $(r_{co})'$ giving the maximum thermal efficiency under the conditions of $\eta_c = \eta_t = 0.85$ (adiabatic efficiency of compressor and turbine), $\eta_B = 0.95$ (combustion efficiency), $\Delta P_a/P_c = \Delta P_g/P_E = 0.04$ and $\Delta P_B/P_{c1} = 0.02$ (pressure drop). Fig. 15 shows the pressure ratio $(r_{co})''$ giving the maximum output for the gas-turbine, under the same conditions.

1. 緒 言

一般に、ガスタービンに熱交換器を用いるとその熱効率が向上することは、よく知られているが、熱交換器の温度効率や圧力損失によってガスタービンの性能が、どのような影響をうけるかということは、充分明瞭に示されていないようである。そこで中間冷却や再熱を行わない最も簡単な再生式単純サイクルについて二三の計算を試みた。

2. 計算方法

再生式ガスタービンの熱力学的性能を計算するにあたり、なるべく実際の場合に近い結果を与えるよう次のような仮定のもとに行った。



第1図 再生式等圧ガスタービンの Pv 線図

(a) サイクル

再生式ガスタービンのサイクルとして第1図のようなサイクルを考える。

BC: 圧縮機による空気の圧縮

圧縮機の断熱効率 $\eta_c = 0.85$, 圧力比 $r_{co} = P_c/P_B$
 $r_{co} = 2, 4, 6, 8, 10$ (15°C に於ける値)

CC₁: 熱交換器による圧縮空気の加熱

熱交換器の空気側圧力降下の割合

$$\Delta P_c/P_c = 0, 0.02, 0.04, 0.06$$

$$\text{熱交換器の温度効率 } \eta_{TE} = \frac{T_{c1} - T_c}{T_E - T_c}$$

$$\eta_{TE} = 0.50, 0.60, 0.70$$

C₁D: 燃焼器内の加熱

燃料 重油, 理論混合比 $M_{th} = 13.9$

燃料の低発熱量 $H_u = 9,900 \text{ kcal/kg}$

燃焼効率 $\eta_B = \text{有効熱量/供給熱量} = 0.95$

燃焼器の抵抗及び加熱に基づく圧力降下の割合

$$\Delta P_B/P_{c1} = 0.02$$

燃焼温度 (タービン入口温度)

$$t_D = 600, 700, 800, 900^\circ\text{C}$$

DE: タービンによる膨脹

タービン効率 $\eta_t = 0.85$

1) 日本大学工学部元助手, 現日本放電加工株式会社技師

$$\text{タービン圧力比 } r_t = \frac{P_D}{P_E} = \frac{P_{B'} r_{co} - \Delta P_a - \Delta P_B}{P_B + \Delta P_g}$$

EE_1 : 熱交換器による燃焼ガスの熱降下

熱交換器の燃焼ガス側圧力降下の割合

$$\Delta P_g / P_E = 0, 0.02, 0.04, 0.06$$

(b) 計算式

上の仮定に基づき栗野教授の示した計算式²⁾を用いて種々の組合せについて計算を試み次の諸項の影響を明らかにした。

(i) 圧力比の影響

(ii) タービン入口温度の影響

(iii) 熱交換器の有無並びに温度効率の影響

(iv) 熱交換器における空気側及びガス側圧力降下の影響

(v) 燃焼器の抵抗の影響

P : 圧力 kg/cm^2 abs. v : 比容積 m^3/kg

R : 空気のス定数 $= 29.27 \text{ kg m/kg}^\circ\text{K}$

T : 絶対温度 $^\circ\text{K}$ κ : 空気のス断熱指数 $= c_p/c_v$

κ' : 燃焼ガスの断熱指数

熱交換器内のガス側圧力降下 ΔP_g

燃焼室内の抵抗及び温度上昇にともなう圧力降下 ΔP_B

$$\text{空気過剰率 } n = \frac{\eta_B - 0.0002016 T_D}{0.00033596 (T_D - T_{O1})} \quad (10)$$

燃焼ガスの断熱指数

$$\kappa' = c'_p/c'_v = 1.40 - 0.24 (1/n) \quad (0 < 1/n < 0.5) \quad (11)$$

燃焼ガスのス定数

$$R' = 29.27 - 0.14 (1/n) \text{ kg m/kg}^\circ\text{K} \quad (0 < 1/n < 1) \quad (12)$$

燃焼による容積増加率 $\delta = 1 + 1/n M_{th}$ (13)

流量当りの圧縮機駆動馬力

$$HP_c/G_a = 1.366 T_B \xi_c / \eta_c, \quad \xi_c = r_{co}^{0.2856} - 1 \quad (14)$$

流量当りのタービン出力

$$HP_t/G_a = \frac{\delta \eta_t}{75} \left(\frac{\kappa'}{\kappa' - 1} \right) R' T_D \xi_t', \quad \xi_t' = 1 - r_t - \frac{\kappa' - 1}{\kappa'} \quad (15)$$

流量当りの有効出力

$$HP_E/G_a = HP_t/G_a - HP_c/G_a \text{ HP/kg/S} \quad (16)$$

$$\text{熱効率 } \eta = 0.1757 \left(\frac{n M_{th}}{H_u} \right) \left(\frac{HP_E}{G_a} \right) \quad (17)$$

燃料消費率

$$b = \frac{63.25}{\eta} \cdot \frac{10,000}{H_u} = \frac{3,600,000}{(n M_{th}) (HP_E/G_a)} \text{ gr/HP/h} \quad (18)$$

燃料消費量

$$B = \frac{b HP_E}{1,000} = 3,600 \frac{G_a}{(n M_{th})} = 3,600 G_f \text{ kg/h} \quad (19)$$

第1図の各点の圧力は全部求められるが、温度の方は T_{O1} , T_E , T_{E1} が判らない。これを知るためには、タービンで D 点から E 点まで、まづ断熱膨脹と看做して κ' を仮定し、一次的に T_E を求める。この T_E を用いて (2) 式より T_{O1} を求めて、(10) より n を出して κ' の正しい値を決める。この κ' を用いて T_E のより正しい値が判る。この方法を T_E の値が一定値に落ち着く迄繰返す。

3. 計算結果

第1表及び第2表に計算結果を示す。空気量 1 kg/s 当り有効出力 HP_E/G_a と熱効率 η を、圧力比 r_{co} (15°C における値) に対してタービン入口温度 t_D をパラメーターとして示すと第2図から第9図となる。

温度

圧縮始めの温度 $T_B = 288.2^\circ\text{K}$ (15°C)

圧縮後の温度

$$T_O = T_B [1 - (\xi_c / \eta_c)], \quad \xi_c = r_{co}^{0.2856} - 1 \quad (1)$$

熱交換器の空気側出口温度

$$T_{O1} = T_O + \eta_{TE} (T_E - T_O) = T_O + \Delta T_a \text{ }^\circ\text{K} \quad (2)$$

タービン入口温度 T_D $^\circ\text{K}$

タービン出口温度 $T_E = T_D (1 - \eta_t \xi_t')$

$$\xi_t' = 1 - r_t - \frac{\kappa' - 1}{\kappa'} \quad (3)$$

熱交換器のガス側の出口温度

$$T_{E1} = T_E - \Delta T_g = T_E - \Delta T_a \text{ }^\circ\text{K} \quad (4)$$

熱交換器内の空気側の温度上昇 ΔT_a $^\circ\text{K}$

熱交換器内のガス側の温度降下 ΔT_g $^\circ\text{K}$

圧力

圧縮始めの圧力 $P_B = 1.033 \text{ kg/cm}^2$ abs.

圧縮後の圧力 $P_O = r_{co} P_B$ (5)

熱交換器の空気側の入口圧力 $P_{O1} = P_O - \Delta P_a$ (6)

タービン入口圧力 $P_D = P_{O1} - \Delta P_B$ (7)

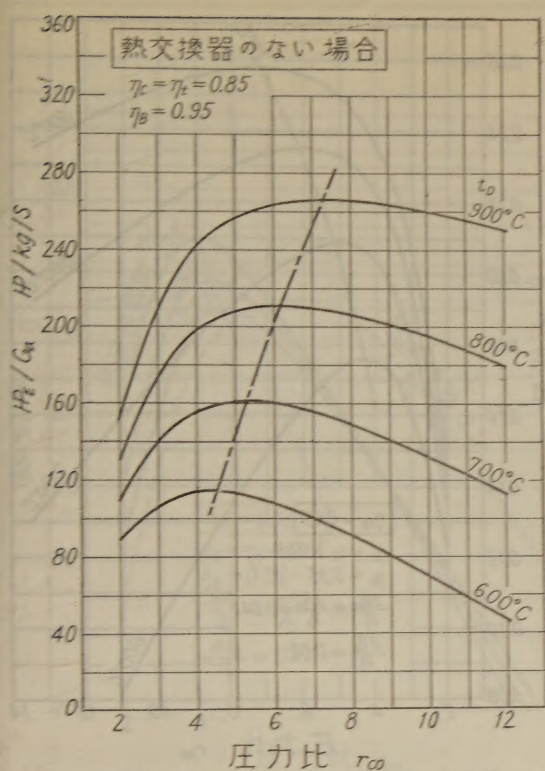
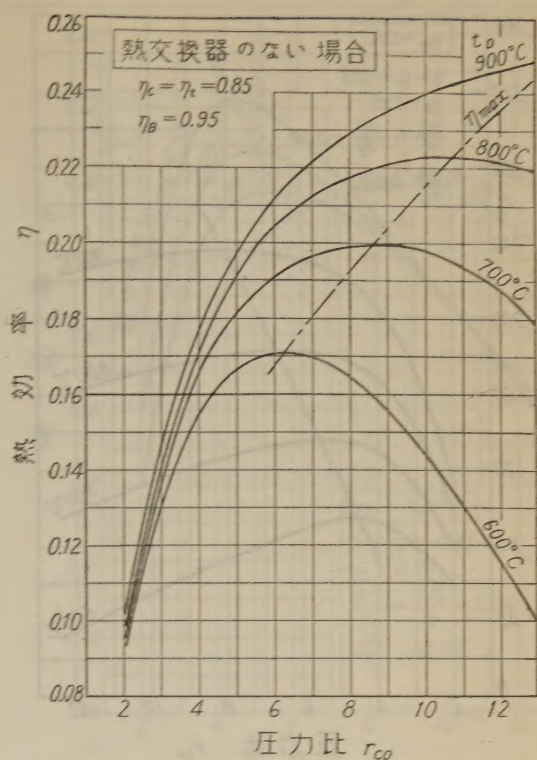
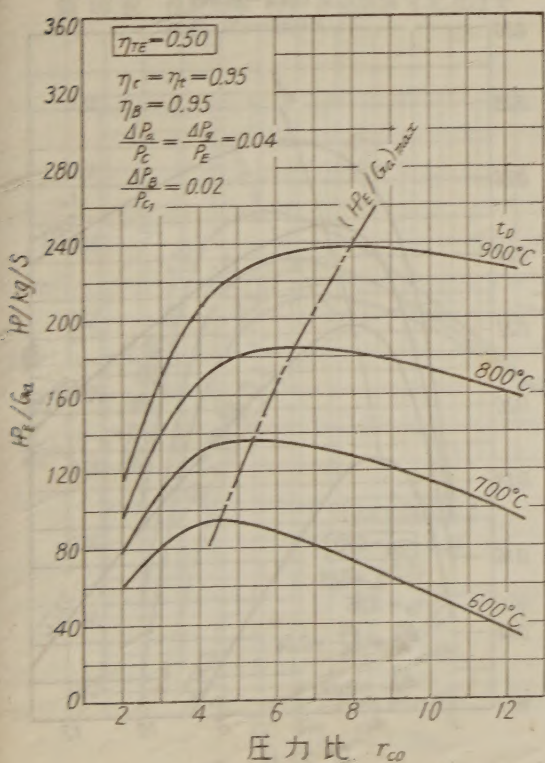
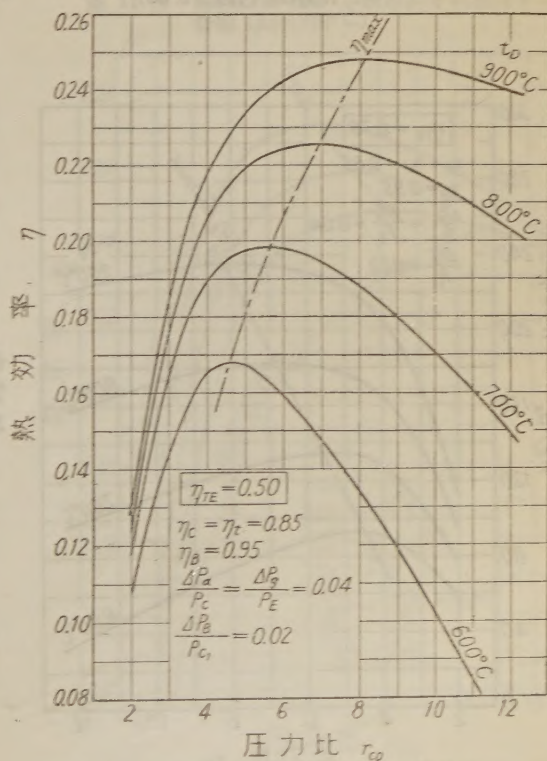
タービン出口圧力 $P_E = P_D / r_t = P_B + \Delta P_g$ (8)

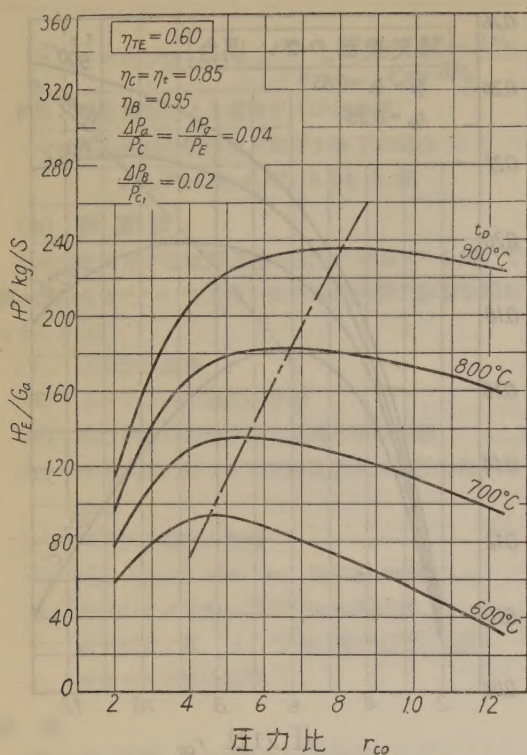
熱交換器のガス側の出口圧力

$$P_{E1} = P_E - \Delta P_g = P_B \quad (9)$$

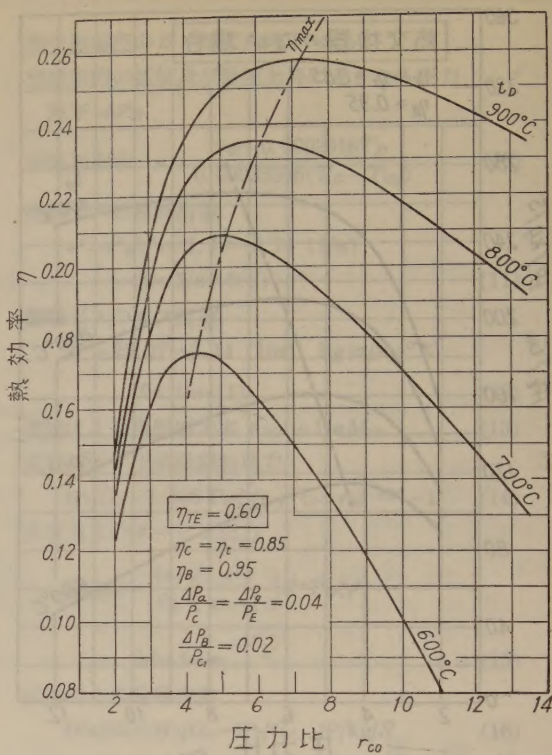
熱交換器内の空気側圧力降下 ΔP_a

2) 栗野誠一, ガスタービン用熱交換器, 伝熱工学 (丸善 1954)

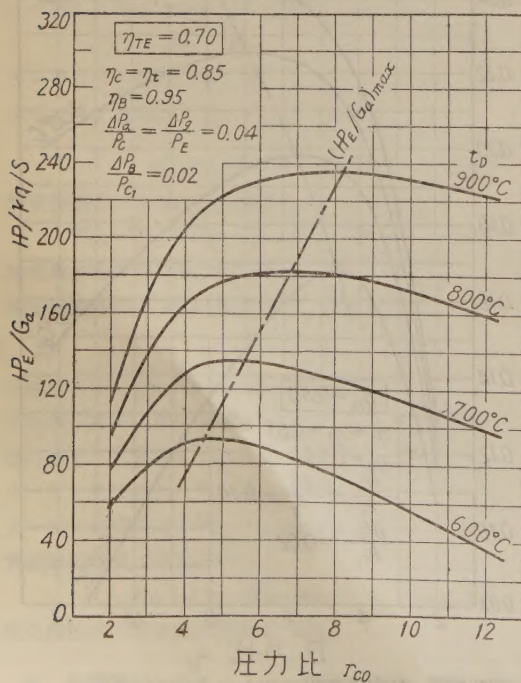
第2図 熱交換器のない場合の比出力 HP/Ga 第3図 熱交換器のない場合の熱効率 η 第4図 熱交換器付ガスタービンの比出力 HP/Ga ($\eta_{TE} = 0.50$)第5図 熱交換器付ガスタービンの熱効率 η ($\eta_{TE} = 0.50$)



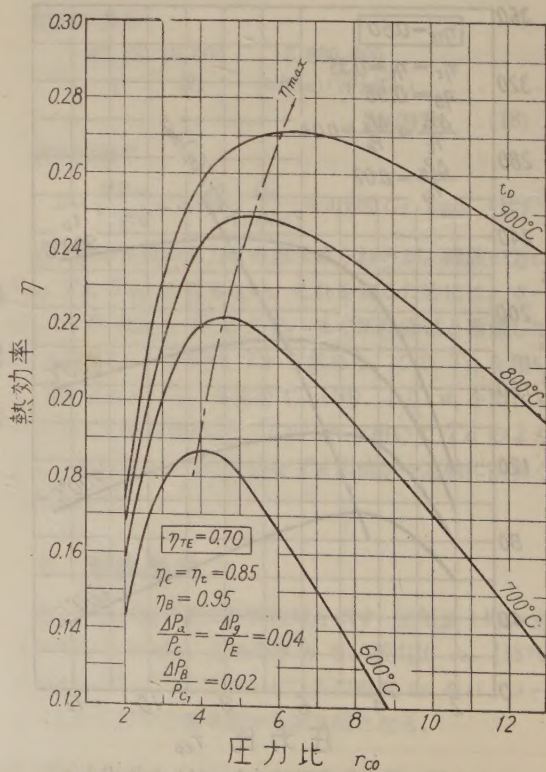
第6図 熱交換器附ガスタービンの比出力
 HP_E/G_a ($\eta_{TE} = 0.60$)



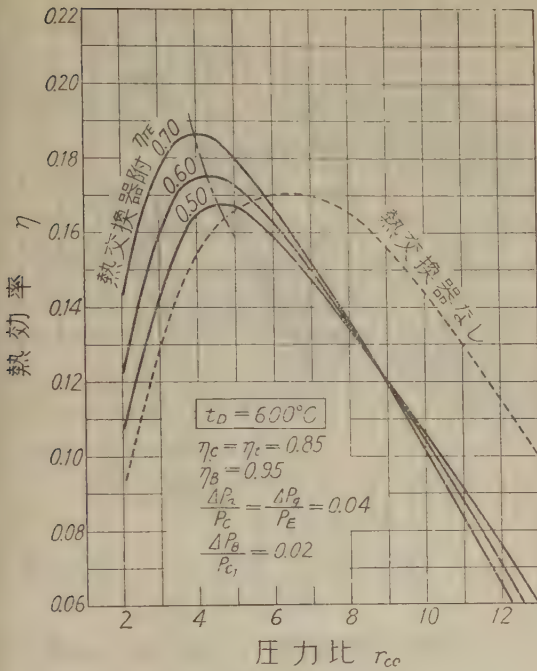
第7図 熱交換器附ガスタービンの熱効率
 η ($\eta_{TE} = 0.60$)



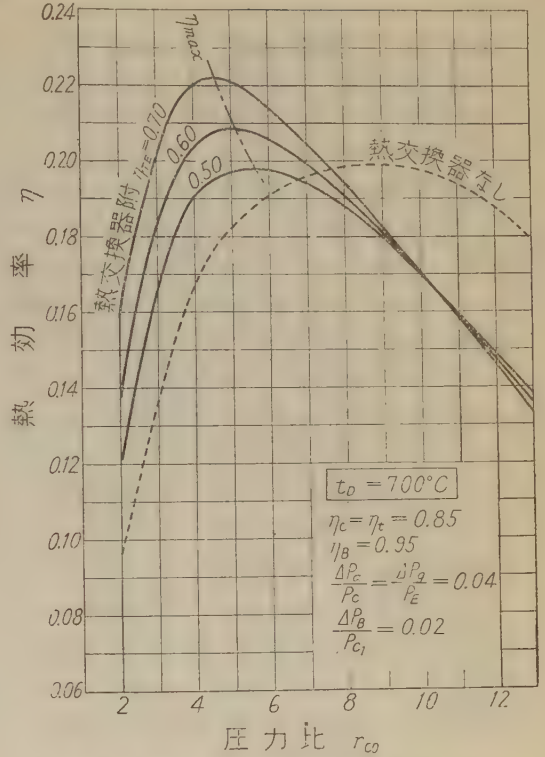
第8図 熱交換器附ガスタービンの比出力
 HP_E/G_a ($\eta_{TE} = 0.70$)



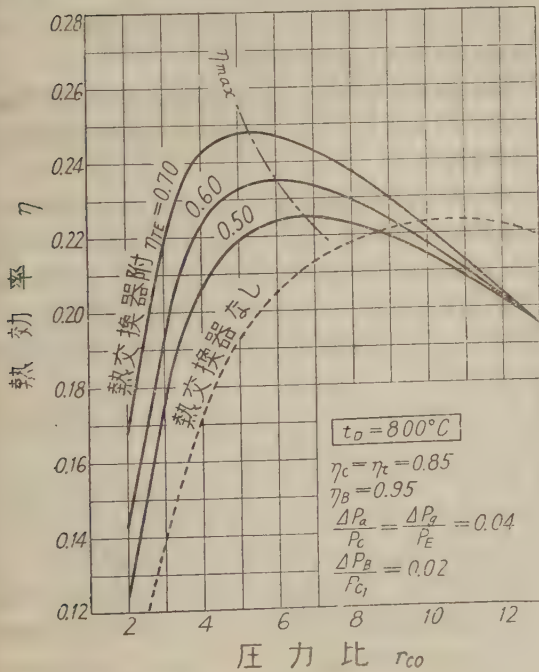
第9図 熱交換器附ガスタービンの熱効率
 η ($\eta_{TE} = 0.70$)



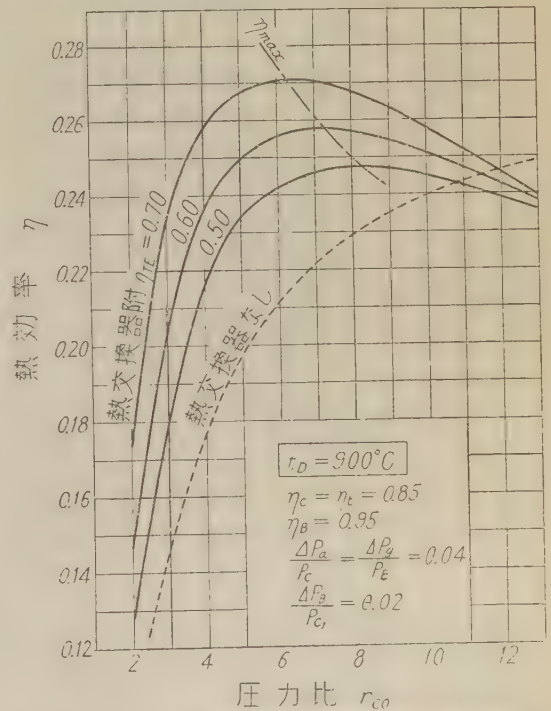
第 10 図 温度効率 η_{TE} が熱効率 η に及ぼす影響 ($t_D=600^\circ\text{C}$)



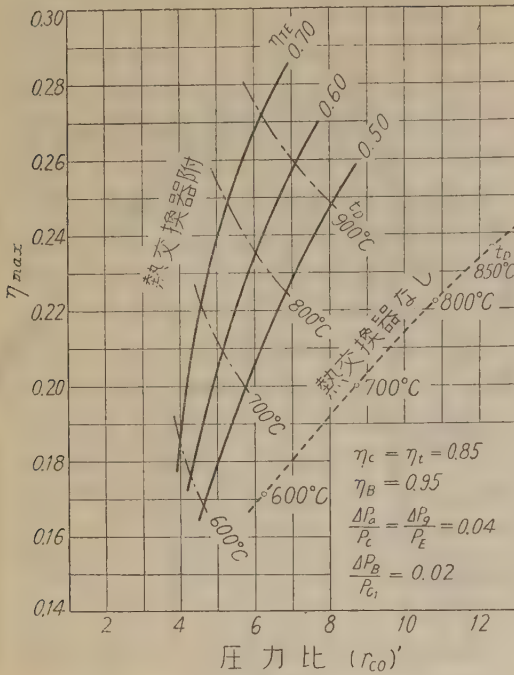
第 11 図 温度効率 η_{TE} が熱効率 η に及ぼす影響 ($t_D=700^\circ\text{C}$)



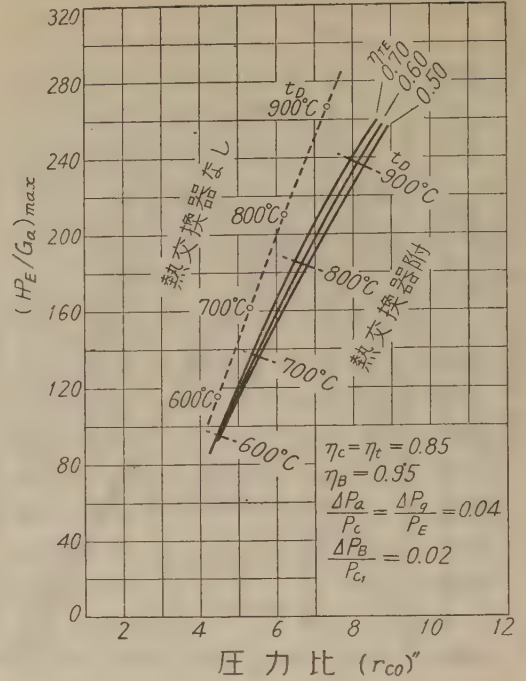
第 12 図 温度効率 η_{TE} が熱効率 η に及ぼす影響 ($t_D=800^\circ\text{C}$)



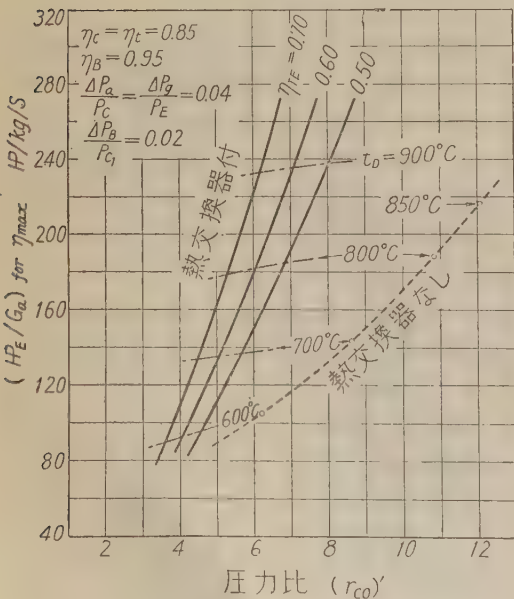
第 13 図 温度効率 η_{TE} が熱効率 η に及ぼす影響 ($t_D=900^\circ\text{C}$)



第 14 図 熱効率が最大となる圧力比 $(r_{co})'$ とその時の熱効率



第 15 図 比出力が最大となる圧力比 $(r_{co})''$ とその時の比出力



第 16 図 熱効率 η を最大ならしめるように圧力比とタービン入口温度とを撰んだ時の比出力を示す

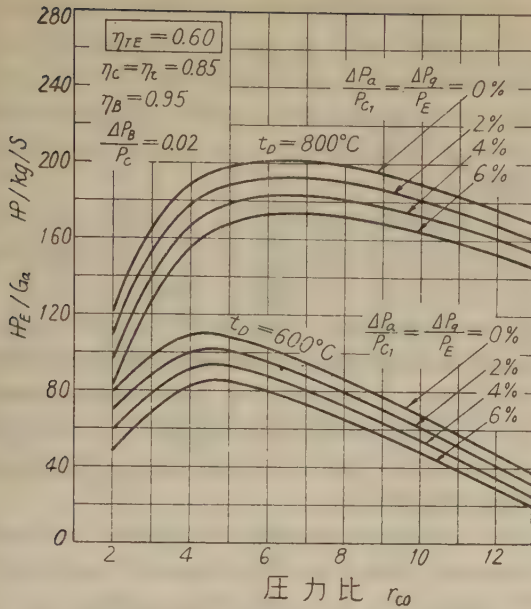
熱交換器の無い場合を第 2, 3 図に示す。タービン入口温度が昇るにつれて出力も熱効率も増し、各々最大なる時の圧力比が存在する。熱交換器が有る場合に比べて出力は大きく、熱効率は小さい。

熱効率が最大を示す圧力比と出力が最大を示す圧力比とは大きく離れていて、この場合には前者の圧力比の方が大きい。

熱交換器の有る場合を第 4~9 図に示す。熱交換器の温度効率が増しても、ガスタービンの有効出力は余り変わらず、又出力が最大を示す圧力比も大して変らない。熱効率は一定のタービン入口温度では温度効率が高くなる程増大し、且その最高値を示す圧力比は小さい方に次第に移って行く。

タービン入口温度が高い程熱効率最大の圧力比は大きくなることはいづれも同様である。

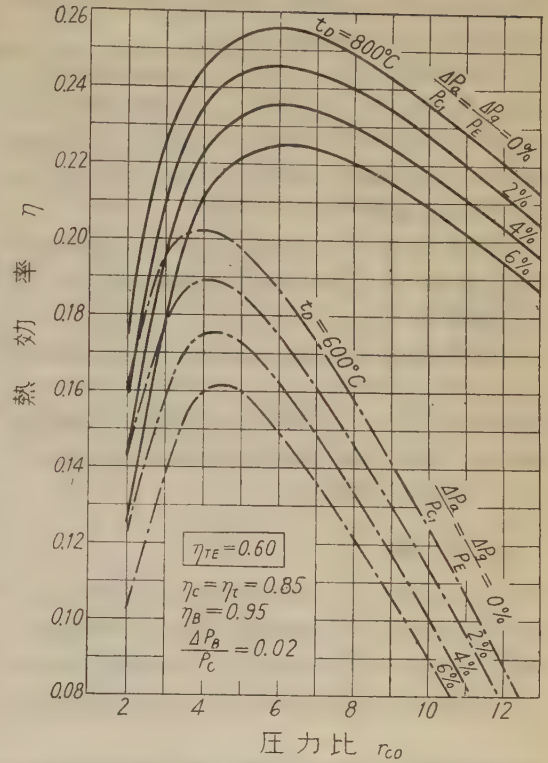
第 10~13 図には、各タービン入口温度に対し、熱交換器の温度効率の変化による熱効率の変化を示してある。ある圧力比以下では熱交換器の温度効率を大きくすると共に (大きな熱交換器をつけることを意味する) 熱効率は増加し確かに有効であるが、ある圧力比以上の高圧力比では、熱交換器をつけたために却って熱効率の低下を示す。それは高い圧力比になると圧縮空気の温度が



第 17 図 熱交換器の抵抗による比出力の変化

上昇し、タービン排気との間の温度差が減少してくるの
で再生による利益よりも、熱交換器の抵抗増加による損
失の方が大きく効いてくるためである。熱交換器として
はなるべく温度効率がよく抵抗が小さいことが望ましい
ことは勿論である。然し一般に温度効率がよくなると共
に抵抗も増加するのが普通であり第 10~13 図の如く抵
抗一定と考えた場合とは、温度効率によって熱効率の変
化する様子も、多少異なる筈である。然し、一般に熱交換
器は圧力比 4~6 の低圧力比のものに対して特に有効で
あり、8 以上の高圧力比のものに対しては、余り熱効率
の向上を望み得ないのみか、低温度では却って損になる。
そしてこの限界点の圧力比は、タービン入口温度と共に
上昇する。第 14 図には $\Delta P_d/P_{C1} = \Delta P_d/P_E = 0.04$, $\Delta P_B/P_{C1} = 0.02$ の場合の最高熱効率を示す圧力比 $(r_{co})'$ を示
し、第 15 図には最大出力を示す圧力比 $(r_{co})''$ を示して
ある。図中には、参考のために熱交換器を用いない場合
も併せて示してある。高い熱効率を得るためには、高圧
力比を選んで熱交換器をつけぬ方法と低い圧力比を選ん
で熱交換器をつける方法とが考えられるが、そのいずれ
を採用するかは、使用場所、用途、重量、費用、構造の
難易等を考え合せてその場合場合に依じて判断すべきで
ある。

熱交換器の無い場合は、 $(r_{co})'$ と $(r_{co})''$ とが大きく離



第 18 図 熱交換器の抵抗による熱効率の変化

れていて、一般に $(r_{co})''$ の方が小さい。

熱交換器の有る場合は、温度効率 $\eta_{TE} = 0.50$ の場合
には $(r_{co})'$ と $(r_{co})''$ は極めて近いが、 η_{TE} がこれよ
り良くなると共にその差は大きくなる。

熱効率が最大になるように圧力比を選ぶか、出力が最
大になるように圧力比を選ぶかは場合と目的によって異
なるが、地上用では出力は多少犠牲にしても、熱効率が最
大になるように圧力比とタービン入口温度並に熱交換器
の組合せを選び、出力は空気量を増加して補うようにす
ればよいであろう。

第 16 図は、熱効率が最大になるように圧力比を $(r_{co})'$
に選んだ時の比出力を示す。

これまでの計算では、熱交換器の抵抗を空気側及びガ
ス側共に、一応

$$\frac{\Delta P_d}{P_{C1}} = \frac{\Delta P_d}{P_E} = 0.04$$

とにおいて計算してあるが、実際の熱交換器では、熱交換
器の種類、形式、寸法の如何によってその抵抗は異なる。
その抵抗がガスタービンの性能に及ぼす影響を確めるた
めに、温度効率 $\eta_{TE} = 0.60$, $t_D = 600^\circ\text{C}$, 800°C の場合

について $\Delta P_G/P_{G1}$, $\Delta P_G/P_E$ が共に 0, 0.02, 0.04, 0.06 に変る場合について計算を試みた。

その結果を第 17 図, 18 図に示し抵抗の増加と共に HP_E/G_a 及び熱効率 η は低下する。 $t_D=600\sim 800^{\circ}\text{C}$ では抵抗 1% の増加に伴う熱効率 η の低下は, η の絶対値で約 0.5%, HP_E/G_a の低下は 3.5~6.0 HP/kg/s (平均 5 HP/kg/s) 程度であることが判る。

熱交換器の抵抗が 4% 増加することは, 丁度約 10% だけ温度効率 η_{TE} が低下した場合と同様のガスタービンの性能低下を与える。

一般に温度効率を良くしようとするのとこれに伴って抵抗も増加するのが普通であり, $\eta_{TE}=0.70$ 以上の高い温度効率を得ようとするのと抵抗が急激に増加し, 且熱交換器の容積, 重量, 価格も急激に増するから, ある所で打切ることが実用上重要である。

4. 結 論

1) この計算によって熱交換器を用いた時の等圧ガスタービンの性能が, その温度効率や抵抗によつて如何に影響されるかと云うことが明かなり, 又実際に極めて近いと考えられる熱交換器附ガスタービンの性能が判った。

2) 良く判っているように熱交換器の有無に関せず, タービン入口温度が高い程ガスタービンの熱効率及び, 空気量 1 kg/s 当りの出力はいつも増加する。

3) 一定タービン入口温度では, 出力の最大値を与えるような圧縮機の圧力比 $(r_{co})''$ 並びに熱効率の最大値

を与えるような圧力比 $(r_{co})'$ が存在するが, 熱交換器をつけない時は $(r_{co})''$ と $(r_{co})'$ との差はかなり大きい。熱交換器をつけると $(r_{co})''$ は大きい方に多少づれ, $(r_{co})'$ は η_{TE} が大きくなる程著しく小さい方に移動するから $(r_{co})''$ と $(r_{co})'$ の差は少くなり, $\eta_{TE}=0.50$ 内外では両者殆ど一致する。

4) 熱効率の最大値を与えるような圧力比 $(r_{co})'$ は, 温度効率の良い熱交換器をつける程, つけない場合に比べて圧力比の小さい方に移動し, 熱効率も良くなるが, 出力の方は抵抗増加に伴い多少低下する。然しこの出力の低下は空気量の増加によって容易に回復出来る。熱交換器をつけると, 圧力比 6 では, $\eta_{TE}=0.60$, $t_D=850^{\circ}\text{C}$ で, $\eta=0.245$, $HP_E/G_a=210$ HP/kg/s, 圧力比 5 では $\eta_{TE}=0.60$, $t_D=700^{\circ}\text{C}$ で $\eta=0.21$ $HP_E/G_a=135$ HP/kg/s 程度の性能が得られる。

5) 圧力比の高い範囲では, 熱交換器をつけると出力や熱効率が, 熱交換器をつけない場合よりも却って低下する場合がある。これは排気と空気の温度差が小さくなり (場合によっては空気の方が却って高くなる) 抵抗の影響の方が大きく効いてくるためである。

6) 熱交換器の抵抗が増加すると, 出力及び熱効率はいつも低下する。 $\Delta P_G/P_{G1}$ 及び $\Delta P_G/P_E$ が共に 1% 増加するとガスタービンの熱効率はその絶対値で 0.5%, HP_E/G_a で平均 5 HP/kg/s 程度低下する。
尚本文は栗野教授の御指導によって成ったことを深く感謝する。

第1表 再生式ガスタービンの性能 $\eta_c=\eta_t=0.85$, $\eta_B=0.95$, $\frac{\Delta P_G}{P_C}=\frac{\Delta P_G}{P_E}=0.04$, $\frac{\Delta P_B}{P_{G1}}=0.02$

熱 交 換 器 な し

t_D	600°C		700°C		800°C		900°C	
	HP_E/G_a	η	HP_E/G_a	η	HP_E/G_a	η	HP_E/G_a	η
2	84.8	0.094	106.0	0.098	131.0	0.099	153.8	0.099
4	115.4	0.156	157.4	0.168	200.0	0.174	243.4	0.177
6	108.2	0.172	159.5	0.192	212.4	0.207	266.7	0.212
8	90.5	0.166	147.9	0.200	207.6	0.219	268.4	0.231
10	68.5	0.145	132.2	0.198	196.0	0.225	261.8	0.241
12	47.5	0.116	113.6	0.188	181.0	0.225	252.3	0.248

熱交換器耐 γ_{TE} : 温度効率 t_D : タービン入口温度 r_{co} : 圧力比 (15°C) HP_E/G_a : 比出力 η : 熱効率)
 $\gamma_{TE}=0.50$

t_D	600°C			700°C			800°C			900°C		
r_{co}	HP_E/G_a	η		HP_E/G_a	η		HP_E/G_a	η		HP_E/G_a	η	
2	58.6	0.1074		77.5	0.1172		96.4	0.1234		115.6	0.1272	
4	92.4	0.1651		130.4	0.1904		168.8	0.2067		207.6	0.2177	
6	87.7	0.1584		135.5	0.1983		184.0	0.2247		233.2	0.2424	
8	72.7	0.1341		127.0	0.1882		182.3	0.2238		238.3	0.2483	
10	53.9	0.1018		113.1	0.1703		173.2	0.2151		234.2	0.2458	
12	34.8	0.0675		97.6	0.1495		161.4	0.2029		226.4	0.2398	

$\gamma_{TE}=0.60$

t_D	600°C			700°C			800°C			900°C		
r_{co}	HP_E/G_a	η		HP_E/G_a	η		HP_E/G_a	η		HP_E/G_a	η	
2	58.3	0.1225		77.0	0.1345		95.9	0.1421		114.9	0.1468	
4	92.0	0.1753		129.8	0.2043		167.9	0.2236		206.4	0.2366	
6	87.4	0.1623		135.0	0.2060		183.2	0.2355		232.0	0.2563	
8	72.7	0.1343		126.7	0.1913		181.6	0.2302		237.1	0.2568	
10	54.3	0.1000		113.1	0.1705		172.8	0.2182		233.4	0.2517	
12	35.4	0.0660		97.8	0.1478		161.3	0.2035		226.0	0.2429	

$\gamma_{TE}=0.70$

t_D	600°C			700°C			800°C			900°C		
r_{co}	HP_E/G_a	η		HP_E/G_a	η		HP_E/G_a	η		HP_E/G_a	η	
2	58.1	0.1430		76.6	0.1578		95.5	0.1674		114.1	0.1735	
4	91.6	0.1870		129.2	0.2202		167.0	0.2425		205.1	0.2590	
6	87.2	0.1662		134.5	0.2142		182.3	0.2476		230.7	0.2713	
8	72.7	0.1344		126.4	0.1946		180.9	0.2370		236.1	0.2679	
10	54.6	0.0992		113.1	0.1708		172.5	0.2212		232.7	0.2579	
12	35.9	0.0645		98.1	0.1462		161.3	0.2040		225.4	0.2460	

第2表 熱交換器の抵抗の影響

$$\gamma_{TC}=\gamma_{TE}=0.85, \gamma_{TE}=0.60, \frac{\Delta P_B}{P_C}=0.02$$

$$\Delta P_{co}/P_C=\Delta P_{co}/P_E=0$$

$$\Delta P_{co}/P_C=\Delta P_{co}/P_E=0.02$$

t_D	600°C			800°C			600°C			800°C		
r_{co}	HP_E/G_a	η		HP_E/G_a	η		HP_E/G_a	η		HP_E/G_a	η	
2	78.5	0.1601		120.8	0.1743		68.5	0.1418		108.6	0.1587	
4	108.7	0.2026		188.9	0.2467		100.6	0.1894		178.7	0.2356	
6	102.6	0.1868		202.2	0.2559		95.1	0.1749		192.8	0.2459	
8	86.7	0.1573		199.3	0.2488		79.8	0.1460		190.5	0.2398	
10	67.6	0.1232		189.6	0.2358		61.0	0.1122		181.3	0.2270	
12	48.0	0.0882		177.4	0.2208		41.8	0.0772		169.5	0.2123	

$\Delta P_c/P_c = \Delta P_g/P_E = 0.04$					$\Delta P_o/P_c = \Delta P_g/P_E = 0.06$				
t_D	600°C		800°C		600°C		800°C		
r_{co}	HP_E/G_a	η	HP_E/G_a	η	HP_E/G_a	η	HP_E/G_a	η	
2	58.3	0.1225	95.9	0.1421	47.8	0.1022	82.8	0.1245	
4	92.0	0.1753	167.9	0.2236	83.2	0.1608	156.9	0.2109	
6	87.4	0.1623	183.2	0.2355	79.5	0.1401	173.2	0.2249	
8	72.7	0.1343	181.6	0.2302	65.3	0.1218	172.3	0.2203	
10	54.3	0.1000	172.8	0.2182	48.1	0.0899	164.1	0.2086	
12	35.4	0.0660	161.3	0.2035	28.7	0.0540	153.0	0.1943	

第3表 サイクル (第1図) 各点の温度 ($\eta_{TE} = 0.60$ $\frac{\Delta P_B}{P_{O_1}} = 0.02$)

$\frac{\Delta P_a}{P_O} = \frac{\Delta P_g}{P_E} = 0$							$\frac{\Delta P_a}{P_O} = \frac{\Delta P_g}{P_E} = 0.02$						
$t_D = 600^\circ\text{C}$			$t_D = 800^\circ\text{C}$				$t_D = 600^\circ\text{C}$			$t_D = 800^\circ\text{C}$			
r_{co}	T_{O_1}	T_E	T_{E_1}	T_{O_1}	T_E	T_{E_1}	T_{O_1}	T_E	T_{E_1}	T_{O_1}	T_E	T_{E_1}	
2	595	750	517	700	925	587	599	756	520	705	933	590	
4	568	645	530	661	799	591	571	650	532	665	806	594	
6	561	592	546	647	735	603	564	597	548	651	741	605	
8	560	558	561	642	694	616	563	562	563	645	700	618	
10	561	533	575	640	664	628	564	538	577	643	669	630	
12	564	514	589	640	641	639	566	517	591	643	646	641	

$\frac{\Delta P_a}{P_O} = \frac{\Delta P_g}{P_E} = 0.04$							$\frac{\Delta P_a}{P_O} = \frac{\Delta P_g}{P_E} = 0.06$						
$t_D = 600^\circ\text{C}$			$t_D = 800^\circ\text{C}$				$t_D = 600^\circ\text{C}$			$t_D = 800^\circ\text{C}$			
r_{co}	T_{O_1}	T_E	T_{E_1}	T_{O_1}	T_E	T_{E_1}	T_{O_1}	T_E	T_{E_1}	T_{O_1}	T_E	T_{E_1}	
2	603	763	523	710	941	594	607	770	526	715	950	597	
4	575	656	534	669	812	597	579	662	536	673	819	600	
6	567	602	550	654	747	608	570	607	552	658	754	610	
8	566	567	565	648	705	620	568	572	566	652	711	622	
10	566	541	579	647	675	632	569	546	581	650	680	634	
12	569	522	592	646	651	643	571	526	594	649	656	646	

第4表 タービン出口温度 (T_E), 熱交換器出口温度 空気側 (T_{C1}) ガス側 (T_{E1}) °K,

$$\gamma_C = \gamma_E = 0.85, \quad \gamma_R = 0.95, \quad \frac{\Delta P_a}{P_C} = \frac{\Delta P_g}{P_E} = 0.04, \quad \frac{\Delta P_R}{P_{C1}} = 0.02$$

$$\gamma_{TE} = 0.50$$

r_{co}	$t_D = 600^\circ\text{C}$			$t_D = 700^\circ\text{C}$			$t_D = 800^\circ\text{C}$			$t_D = 900^\circ\text{C}$		
	T_{C1}	T_E	T_{E1}	T_{C1}	T_E	T_{E1}	T_{C1}	T_E	T_{E1}	T_{C1}	T_E	T_{E1}
2	586	764	563	607	853	603	653	942	652	697	1032	697
4	555	657	555	594	735	594	634	814	634	674	894	674
6	559	602	559	595	675	595	632	749	630	669	824	669
8	565	567	565	600	636	600	635	706	635	670	778	670
10	572	541	573	605	607	606	640	675	638	674	744	674
12	580	521	580	612	585	612	645	651	645	678	718	678

$$\gamma_{TE} = 0.60$$

r_{co}	$t_D = 600^\circ\text{C}$			$t_D = 700^\circ\text{C}$			$t_D = 800^\circ\text{C}$			$t_D = 900^\circ\text{C}$		
	T_{C1}	T_E	T_{E1}	T_{C1}	T_E	T_{E1}	T_{C1}	T_E	T_{E1}	T_{C1}	T_E	T_{E1}
2	603	763	523	656	852	558	710	941	594	763	1030	630
4	575	656	534	622	734	565	669	812	597	716	892	628
6	567	602	550	610	674	579	654	747	608	699	822	637
8	566	567	565	607	636	592	648	705	620	691	776	648
10	566	541	579	606	607	605	647	675	632	687	743	659
12	569	522	592	607	586	618	646	651	643	686	717	670

$$\gamma_{TE} = 0.70$$

r_{co}	$t_D = 600^\circ\text{C}$			$t_D = 700^\circ\text{C}$			$t_D = 800^\circ\text{C}$			$t_D = 900^\circ\text{C}$		
	T_{C1}	T_E	T_{E1}	T_{C1}	T_E	T_{E1}	T_{C1}	T_E	T_{E1}	T_{C1}	T_E	T_{E1}
2	642	762	482	704	851	509	766	939	586	829	1028	562
4	596	655	514	649	732	537	702	809	560	758	889	584
6	575	601	541	626	673	563	676	746	584	728	819	607
8	566	567	564	614	636	585	662	705	605	712	775	626
10	561	542	585	607	608	604	653	674	625	701	742	645
12	557	522	604	602	586	623	647	651	642	696	717	662

線型減衰を有する非線型復元力系の強制振動の perturbation method による解

(第 2 報)

(1954 年 5 月 30 日 受理)

長 尾 弘

Solution for the Forced Oscillation of the Nonlinear Restoring Force System with Linear Damping by the Perturbation Method (The 2nd Report)

By Hiroshi NAGAO

In this paper, subharmonic oscillation is analysed by the particular perturbation method which is reported in the 1st report. The author treated the following differential equation

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \alpha x + \beta x^2 = F \cos(2\omega t + \delta),$$

and obtained good approximation of the analytical solution.

筆者が先に第 1 報にて述べた特殊の perturbation method を分数調波振動の解析に適用したものを、ここに述べる。振動方程式としては次の非線型復元力系のものを扱った。

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \alpha x + \beta x^2 = F \cos(2\omega t + \delta)$$

この方法によると解析が非常に容易で、且つ良い近似結果が得られた。

1. 序 論

非線型復元力振動系の強制振動に perturbation method を適用して解を求めるに際し、初期条件を適当に選ぶと解として各調波を合成した全振巾一振動数曲線が得られるが、筆者は第 1 報に於て線型減衰項が存在する時にも、これを β についての冪級数に展開する事により全振巾一振動数曲線を求め得る事を示し、例として非対称型復元力の振動系に対して解析を行った。本第 2 報に於てはこの方法を分数調波振動に適用したもののについて述べる。解析に際しては分数調波が存在するものと仮定して解析を進めて居り、解析により発生条件を見出したがその発生の実証については既に詳しく Ludake¹⁾ 等により発表されて居る。

2. 解 析

振動方程式として次の方程式を考える。

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \alpha x + \beta x^2 = H \cos 2\omega t - G \sin 2\omega t \quad (1)$$

$\frac{1}{2}$ 分数調波解が存在するものとして解を次の如く置く。

$$x = x_0 + \beta x_1 + \beta^2 x_2 + \dots \quad (2)$$

$$\alpha = \omega^2 + \beta \omega_1^2 + \beta^2 \omega_2^2 + \dots \quad (3)$$

$$\gamma = \beta \gamma_1 + \beta^2 \gamma_2 + \beta^3 \gamma_3 + \dots \quad (4)$$

これ等を方程式 (1) に代入すると

$$\begin{aligned} & (\ddot{x}_0 + \beta \ddot{x}_1 + \beta^2 \ddot{x}_2 + \dots) \\ & + (\beta \gamma_1 + \beta^2 \gamma_2 + \beta^3 \gamma_3 + \dots)(\dot{x}_0 + \beta \dot{x}_1 + \beta^2 \dot{x}_2 + \dots) \\ & + (\omega^2 + \beta \omega_1^2 + \beta^2 \omega_2^2 + \dots)(x_0 + \beta x_1 + \beta^2 x_2 + \dots) \\ & + \beta(x_0^2 + 2x_0x_1 + x_1^2 + 2x_0x_2 + \dots) \\ & = \beta h \cos 2\omega t - \beta g \sin 2\omega t \end{aligned} \quad (5)$$

ここに

$$\beta h = H, \quad \beta g = G$$

$$H^2 + G^2 = \beta^2(h^2 + g^2) = F^2 \quad (6)$$

(5) に於て β につき同位の項を比較すると次の各組の方程式を得る。

$$\ddot{x}_0 + \omega^2 x_0 = 0 \quad (7. a)$$

$$\begin{aligned} \ddot{x}_1 + \omega^2 x_1 = & -\gamma_1 \dot{x}_0 - \omega_1^2 x_0 - x_0^2 + h \cos 2\omega t \\ & - g \sin 2\omega t \end{aligned} \quad (7. b)$$

$$\begin{aligned} \ddot{x}_2 + \omega^2 x_2 = & -\gamma_1 \dot{x}_1 - \gamma_2 \dot{x}_0 - \omega_1^2 x_1 \\ & - \omega_2^2 x_0 - 2x_0x_1 \end{aligned} \quad (7. c)$$

$$\begin{aligned} \ddot{x}_3 + \omega^2 x_3 = & -\gamma_1 \dot{x}_2 - \gamma_2 \dot{x}_1 - \gamma_3 \dot{x}_0 - \omega_1^2 x_2 \\ & - \omega_2^2 x_1 - \omega_3^2 x_0 - x_1^2 - 2x_0x_2 \end{aligned} \quad (7. d)$$

これらの方程式を次の初期条件を入れて逐次解いてゆく。

$$x_0(0) = A, \quad \dot{x}_0(0) = 0 \quad (8. a)$$

$$x_i(0) = 0, \quad \dot{x}_i(0) = 0 \quad (8. b)$$

$$x_i(\omega t + 2\pi) = x_i(\omega t) \quad (8. c)$$

先づ方程式 (7. a) の解は上記条件を入れると

$$x_0 = A \cos \omega t \quad (9)$$

これを (7. b) に入れると

$$\ddot{x}_1 + \omega^2 x_1 = \gamma_1 A \omega \sin \omega t - \omega_1^2 A \cos \omega t - \frac{A_0^2}{2} - \left(\frac{A^2}{2} - h \right) \cos 2\omega t - g \sin 2\omega t \quad (10)$$

右辺の $\cos \omega t$, $\sin \omega t$ の項の係数を零にすると

$$\gamma_1 A \omega = 0, \quad \omega_1^2 A = 0$$

然るに A , ω は共に零でないから

$$\gamma_1 = 0, \quad \omega_1 = 0 \quad (11)$$

即ちこの結果は減衰項が β につき二次以上の微小量でなければ $\frac{1}{4}$ 分数調波振動は発生しない事を意味してゐる。尚同じ様にして $\frac{1}{4}$ 分数調波振動が存在する為には減衰項が β につき四次以上の微小量でなければならぬ事が容易に示され得る。

さて (10) は次の如くなるから

$$\ddot{x}_1 + \omega^2 x_1 = -\frac{A^2}{2} - \left(\frac{A^2}{2} - h \right) \cos 2\omega t - g \sin 2\omega t \quad (12)$$

この一般解は

$$x_1 = -\frac{A^2}{2\omega^2} + C_1 \cos \omega t + D_1 \sin \omega t + \frac{1}{3\omega^2} \left(\frac{A^2}{2} - h \right) \cos 2\omega t + \frac{g}{3\omega^2} \sin 2\omega t \quad (13)$$

初期条件を入れると

$$C_1 = \frac{A^2}{2\omega^2} - \frac{1}{3\omega^3} \left(\frac{A^2}{2} - h \right) = \frac{1}{3\omega^2} (A^2 + h)$$

$$D_1 = -\frac{2}{3} \frac{g}{\omega^2}$$

従って解は

$$x_1 = -\frac{A^2}{2\omega^2} + \left(\frac{A^2}{2} - h \right) \frac{\cos 2\omega t}{3\omega^2} + \frac{g}{3\omega^2} \sin 2\omega t + \frac{(A^2 + h)}{3\omega^2} \cos \omega t - \frac{2}{3} \frac{g}{\omega^2} \sin \omega t \quad (14)$$

更に (9), (14) を方程式 (7. c) に入れると

$$\begin{aligned} \ddot{x}_2 + \omega^2 x_2 &= \gamma_2 A \omega \sin \omega t - \omega_2^2 A \cos \omega t \\ &\quad - 2A \cos \omega t \left[-\frac{A^2}{2\omega^2} + \frac{2}{3\omega^2} \cos 2\omega t \right. \\ &\quad \left. + \frac{g}{3\omega^2} \sin 2\omega t + \frac{(A^2 + h)}{3\omega^2} \cos \omega t \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{3} \frac{g}{\omega^2} \sin \omega t \right] \\ &= \left(\gamma_2 A \omega - \frac{A g}{3\omega^2} \right) \sin \omega t - \left\{ \omega_2^2 A - \frac{A^3}{\omega^2} \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+ \frac{A \left(\frac{A^2}{2} - h \right)}{3\omega^2} \left\{ \cos \omega t - \frac{A(A^2 + h)}{3\omega^2} \right. \\ &\quad \left. - \frac{A(A^2 + h)}{3\omega^2} \cos 2\omega t + \frac{2}{3} \frac{A g}{\omega^2} \sin 2\omega t \right. \\ &\quad \left. - \frac{A \left(\frac{A^2}{2} - h \right)}{3\omega^2} \cos 3\omega t - \frac{A g}{3\omega^2} \sin 3\omega t \right\} \quad (15) \end{aligned}$$

右辺の $\cos \omega t$, $\sin \omega t$ の係数を零にすると

$$\gamma_2 A \omega - \frac{A g}{3\omega^2} = 0$$

$$\omega_2^2 A - \frac{A^3}{\omega^2} + \frac{A \left(\frac{A^2}{2} - h \right)}{3\omega^2} = 0$$

従ってこれより

$$\gamma_2 = \frac{g}{3\omega^3} \quad (16. a)$$

$$\omega_2^2 = \frac{5}{6} \frac{A^2}{\omega^2} + \frac{h}{3\omega^2} \quad (16. b)$$

(11), (16) の関係を (3) 並びに (4) に入れると

$$\gamma = \frac{\beta^2 g}{3\omega^3} \quad (17)$$

$$\alpha = \omega^2 + \frac{5}{6} \frac{A^2 \beta^2}{\omega^2} + \frac{h \beta^2}{3\omega^2}$$

$$\text{又は} \quad \alpha - \omega^2 = \frac{5}{6} \frac{A^2 \beta^2}{\omega^2} + \frac{h \beta^2}{3\omega^2} \quad (18)$$

(6), (17), (18) より

$$\alpha - \omega^2 = \frac{5}{6} \frac{A^2 \beta^2}{\omega^2} \pm \sqrt{\left(\frac{\beta F}{3\omega^2} \right)^2 - \gamma^2 \omega^2}$$

従ってこれより

$$A \beta = \pm \sqrt{\frac{6}{5} \omega^2 \left\{ (\alpha - \omega^2) \pm \sqrt{\left(\frac{\beta F}{3\omega^2} \right)^2 - \gamma^2 \omega^2} \right\}} \quad (19)$$

即ちこれは $\frac{1}{4}$ 分数調波振動の response curve を与える近似式であり、{ } の中の上の符号の場合にはこの分数調波振動は安定であり、下の符号の場合には不安定である事は既に Reuter²⁾ により同じような形の解に於て証明されている。(19) より解の存在範囲は、先づすべての解について

$$\begin{aligned} \frac{\beta F}{3\omega^2} &> \gamma \omega \\ \text{即ち} \quad F &> \frac{3\omega^3 \gamma}{\beta} \quad (20) \end{aligned}$$

なる条件が満足されなければならぬ。而して更に安定解に対しては

$$\alpha - \omega^2 + \sqrt{\left(\frac{\beta F}{3\omega^2} \right)^2 - \gamma^2 \omega^2} > 0 \quad (21. a)$$

不安定解に対しては

$$\alpha - \omega^2 - \sqrt{\left(\frac{\beta F}{3\omega^2}\right)^2 - \gamma^2 \omega^2} > 0 \quad (21 \text{ b})$$

第1図はこれ等の条件を図示したもので、 $\gamma/\sqrt{\alpha}$ をパラメーターに取り、(20)、(21. a)、(21. b) を満足する $\omega/\sqrt{\alpha}$ に対する $\beta F/\alpha^2$ の範囲を示す。これらの式より安定解に対しては $\omega/\sqrt{\alpha} < 1$ の範囲では、(20) が満足されれば良く、又 $\omega/\sqrt{\alpha} > 1$ の範囲では (21. a) が満足されれば良い。不安定解に対しては (21. b) より解の存在範囲が $\omega/\sqrt{\alpha} < 1$ に限られ、その範囲内で $\beta F/\alpha^2$ の必要範囲は (20) と (21. b) に囲まれた区域に限られる。尙 (20) の条件に対して既に同じような次の国井氏³⁾ Reuter²⁾ 等による条件が与えられている。

$$F > \frac{\gamma \omega (4\omega^2 - \alpha)}{\beta} \quad (\text{国井氏})$$

$$F > \frac{3\gamma \alpha^{\frac{3}{2}}}{\beta} \quad (\text{Reuter})$$

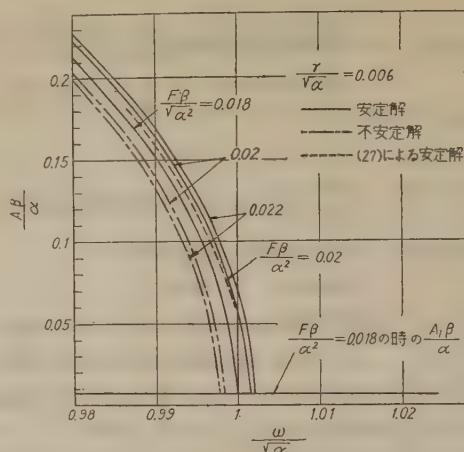
何れの条件も $\omega/\sqrt{\alpha} = 1$ に於ては一致して居り、 $\omega/\sqrt{\alpha} = 1$ の近くでは殆んど変らない。

第2図は (19) により与えられる response curve を示す。図からも解る如くこれは (1) の自由振動の曲線に非常に近い曲線である。図中の A_1 は分数調波を考えない場合の振巾であり、

$$A_1 = \frac{F}{4\omega^2 - \alpha}$$

となる。

さて以上の解析は始めの仮定により $(A\beta/\alpha)^2$ 、 $\gamma/\sqrt{\alpha} \cdot (\omega/\sqrt{\alpha})^3$ 、 $F\beta/\alpha^2$ が共に同じ order の範囲の解を調べたのであるが $A\beta/\alpha$ が非常に大きくなった場合、又非常に小さくなった場合を考えてみよう。先づ前者の



第2図 (19) 式による Response Curve

場合につき $(A\beta/\alpha)^3$ が $\gamma/\sqrt{\alpha} \cdot (\omega/\sqrt{\alpha})^3$ 、又 $F\beta/\alpha^2$ と同じ order と仮定して (7) に相当する方程式を次の如くす。

$$\ddot{x}_0 + \omega^2 x_0 = 0$$

$$\ddot{x}_1 + \omega^2 x_1 = -\gamma_1 \dot{x}_0 - \omega_1^2 x_0 - x_0^2$$

$$\ddot{x}_2 + \omega^2 x_2 = -\gamma_1 \dot{x}_1 - \gamma_2 \dot{x}_0 - \omega_1^2 x_1 - \omega_2^2 x_0$$

$$-2x_0 x_1 + h \cos 2\omega t - g \sin 2\omega t$$

前と同じようにしてこれらの方程式より $\frac{1}{2}$ 分数調波振動の逐次解を求めると、(18) に相当する近似の response curve を与える式は次の如き自由振動の式となる。

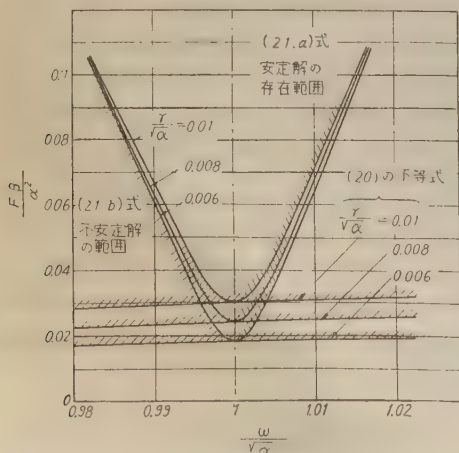
$$\alpha - \omega^2 - \frac{5}{6} \frac{A^2 \beta^2}{\omega^2} = 0$$

このことは分数調波振動の response curve が第3図の如く振巾の増大と共に自己振動曲線に近づく事を意味する。(19) に続き更に逐次近似を行ってみればその性質は定量的にも示される。(15) は次の如くなる

$$\begin{aligned} \ddot{x}_2 + \omega^2 x_2 = & -\frac{A(A^2+h)}{3\omega^2} - \frac{A(A^2+h)}{3\omega^2} \cos 2\omega t \\ & + \frac{2Ag}{3\omega^2} \sin 2\omega t - \frac{A\left(\frac{A^2}{2} - h\right)}{3\omega^2} \cos 3\omega t \\ & - \frac{Ag}{3\omega^2} \sin 3\omega t \end{aligned} \quad (22)$$

この一般解は

$$\begin{aligned} x_2 = & -\frac{A(A^2+h)}{3\omega^4} + \frac{A(A^2+h)}{9\omega^4} \cos 2\omega t \\ & - \frac{2Ag}{9\omega^4} \sin 2\omega t + \frac{A\left(\frac{A^2}{2} - h\right)}{24\omega^4} \cos 3\omega t \end{aligned}$$



第1図 解の存在する条件

$$+ \frac{Ag}{24\omega^2} \sin 3\omega t + C_2 \cos \omega t + D_2 \sin \omega t$$

ここに初期条件 (8. b) を入れると

$$C_2 = \frac{29}{144} \frac{A^3}{\omega^4} + \frac{38}{144} \frac{Ah}{\omega^4}$$

$$D_2 = \frac{23}{72} \frac{Ag}{\omega^4}$$

従って

$$\begin{aligned} x_2 = & -\frac{A(A^2+h)}{3\omega^4} + \frac{A(A^2+h)}{9\omega^4} \cos 2\omega t \\ & -\frac{2}{9} \frac{Ag}{\omega^4} \sin 2\omega t + \frac{A\left(\frac{A^2}{2}-h\right)}{24\omega^4} \cos 3\omega t \\ & + \frac{Ag}{24\omega^4} \sin 3\omega t + \left(\frac{29}{144} \frac{A^3}{\omega^4} \right. \\ & \left. + \frac{38}{144} \frac{Ah}{\omega^4}\right) \cos \omega t + \frac{23}{72} \frac{Ag}{\omega^4} \sin \omega t \quad (23) \end{aligned}$$

(9), (14), (23) を (7. d) に入れ右辺の $\cos \omega t$, $\sin \omega t$ の係数を零とすると次の式が得られる。

$$\begin{aligned} \gamma_2 \frac{(A^2+h)}{3\omega} + \gamma_3 A\omega + \frac{2}{3} \frac{g\omega^2}{\omega^2} - \frac{2}{3} \frac{A^2g}{\omega^4} \\ - \frac{g(A^2+h)}{9\omega^4} - \frac{2\left(\frac{A^2}{2}-h\right)g}{9\omega^4} + \frac{2}{9} \frac{A^2g}{\omega^4} = 0 \\ \frac{2}{3} \gamma_2 \frac{g}{\omega} - \frac{(A^2+h)}{3\omega^2} \omega^2 - \omega^2 A + \frac{A^2(A^2+h)}{3\omega^4} \\ - \frac{\left(\frac{A^2}{2}-h\right)(A^2+h)}{9\omega^4} + \frac{2}{9} \frac{g^2}{\omega^4} \\ + \frac{2}{3} \frac{A^2(A^2+h)}{\omega^4} - \frac{A^2(A^2+h)}{9\omega^4} = 0 \end{aligned}$$

この始めの式より

$$\gamma_3 A\omega = -\frac{2}{9} \frac{g}{\omega^4} (5A^2+2h)$$

然るに右辺の第二項は第一項に比べて非常に小さいから省略すると

$$\gamma_3 \approx -\frac{10}{9} \frac{Ag}{\omega^5} \quad (24)$$

又後の式より

$$\omega_3^2 = \frac{4}{9} \frac{g^2}{\omega^4 A} + \frac{5}{9} \frac{A^3}{\omega^4} + \frac{5}{9} \frac{hA}{\omega^4} \quad (25)$$

(11), (16), (25) を (3) に入れると

$$\begin{aligned} \alpha \approx \omega^2 + \frac{5}{6} \frac{A^2\beta^2}{\omega^2} + \frac{h\beta^2}{3\omega^2} + \frac{4}{9} \frac{g^2\beta^3}{\omega^4 A} \\ + \frac{5}{9} \frac{A^3\beta^3}{\omega^4} + \frac{5}{9} \frac{hA\beta^3}{\omega^4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{又は } \alpha - \omega^2 - \frac{5}{6} \frac{A^2\beta^2}{\omega^2} - \frac{5}{9} \frac{A^3\beta^3}{\omega^4} \approx \frac{\beta^2 h}{3\omega^2} \left(1 + \frac{5}{3} \frac{A\beta}{\omega^2}\right) \\ + \frac{4}{9} \frac{g^2\beta^3}{\omega^4 A} \end{aligned}$$

更に (17), (24) より

$$\gamma \approx \frac{\beta^2 g}{3\omega^3} \left(1 - \frac{10}{3} \frac{A\beta}{\omega^2}\right)$$

であるからこれを前の式に入れると

$$\begin{aligned} \alpha - \omega^2 - \frac{5}{6} \frac{A^2\beta^2}{\omega^2} - \frac{5}{9} \frac{A^3\beta^3}{\omega^4} \\ \approx \pm \sqrt{\left(\frac{\beta F}{3\omega^3}\right)^2 - \frac{\gamma^2 \omega^2}{\left(1 - \frac{10}{3} \frac{A\beta}{\omega^2}\right)^2}} \left(1 + \frac{5}{3} \frac{A\beta}{\omega^2}\right) \\ + \frac{4\gamma^2 \omega^2}{A\beta \left(1 - \frac{10}{3} \frac{A\beta}{\omega^2}\right)^2} \quad (26) \end{aligned}$$

これは (19) より厳密な response curve を与える式である。この式は $A\beta$ につき複雑な式であるから計算に際しては次の如き近似を行うと便利である。即ち (26) を次の如く変形し

$$\begin{aligned} A\beta = \pm \sqrt{\frac{6}{5} \omega^2} \sqrt{\alpha - \omega^2 - \frac{5}{9} \frac{A^3\beta^3}{\omega^4} - \frac{4\gamma^2 \omega^2}{A\beta \left(1 - \frac{10}{3} \frac{A\beta}{\omega^2}\right)^2}} \\ \pm \sqrt{\left(\frac{\beta F}{3\omega^2}\right)^2 - \frac{\gamma^2 \omega^2}{\left(1 - \frac{10}{3} \frac{A\beta}{\omega^2}\right)^2}} \left(1 + \frac{5}{3} \frac{A\beta}{\omega^2}\right) \quad (27) \end{aligned}$$

右辺の $A\beta$ に (19) にて与えられる第二近似値

$$A\beta = \pm \sqrt{\frac{6}{5} \omega^2} \left\{ (\alpha - \omega^2) \pm \sqrt{\left(\frac{\beta F}{3\omega^2}\right)^2 - \gamma^2 \omega^2} \right\}$$

を入れる。但し符号は安定解に対しては安定解, 不安定解に対しては不安定解を, 又 $A\beta$ の正值に対しては正值, 負値に対しては負値の組合せを行う。(26) で最後の項が一見しては大きな影響を持ち定性的に元の曲線を変えてしまうように思えるが, 初めの方程式を立てた仮定により $A\beta/\alpha^2$, $F\beta/\alpha^2$, $\gamma/\sqrt{\alpha \cdot (\omega/\sqrt{\alpha})^3}$ が共に同じ order であるからそうはならない。第2図に (27) の曲線を点線で示す。解の存在条件に対する (20) に相当する式は (26) より

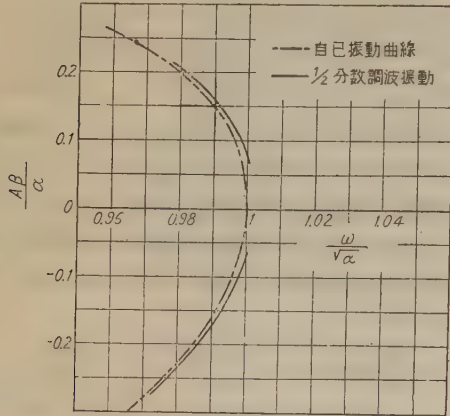
$$\frac{\beta F}{3\omega^2} > \frac{\gamma \omega}{1 - \frac{10}{3} \frac{A\beta}{\omega^2}} \quad (28)$$

又 (21) に相当する安定, 不安定解に対する条件は

$$\begin{aligned} \alpha - \omega^2 - \frac{5}{9} \frac{A^3\beta^3}{\omega^4} - \frac{4\gamma^2 \omega^2}{A\beta \left(1 - \frac{10}{3} \frac{A\beta}{\omega^2}\right)^2} \\ \pm \sqrt{\left(\frac{\beta F}{3\omega^2}\right)^2 - \frac{\gamma^2 \omega^2}{\left(1 - \frac{10}{3} \frac{A\beta}{\omega^2}\right)^2}} \left(1 + \frac{5}{3} \frac{A\beta}{\omega^2}\right) > 0 \quad (29) \end{aligned}$$

ここに±の符号は安定解に対して正, 不安定解に対して

負を取る。(28), (29) は前と違って $A\beta$ が函数として入ってるから簡単には求まらない。そこで (27) を図的に解いた結果より上記条件を見出すか、又は (27) を前記の如く逐次近似を行った値の $A\beta$ を (28), (29) の条件式に入れるかすれば近似的に求まる。



第3図 自己振動曲線との比較

次に振巾の非常に小さい場合、即ち $A\beta/\alpha$ が $\gamma/\sqrt{\alpha} \cdot (\omega/\sqrt{\alpha})^3$ 、又 $F\beta/\alpha^2$ と同じ order の時は (7) に相当する方程式は

$$\begin{aligned} \ddot{x}_0 + \omega^2 x_0 &= F \cos(2\omega t + \delta) \\ \ddot{x}_1 + \omega^2 x_1 &= -\gamma_1 \dot{x}_0 - \omega_1^2 x_0 - x_0^2 \\ &\dots\dots\dots \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

となりこの第一式よりの定常解は

$$x_0 = \frac{F}{3\omega^2} \cos(2\omega t + \delta)$$

となり分数調波振動は出て来ない。

3. 結 論

線型減衰を有する非線型復元力振動系の強制振動の $1/2$ 分数調波振動を第1報で述べた特殊の perturbation method を使って解析した。そして各調波の合成振巾——振動数曲線の近似解を容易に得る事が出来た。解の性質として次の事が云える。

- (1) $1/2$ 分数調波振動曲線は自己振動曲線に近似して居り振巾が大きくなる程それに近づく。振巾が非常に小さいと解は存在しない。従って jump 現象が存在するものと考えられる。
 - (2) 解は強制力に対する減衰の大いさがある値以下でないと存在しない。然し高次近似ではこの条件に振巾が函数として入り、より複雑な式となる。
- なお解の存在に対する条件のより詳しい解析、並びに実験的裏付け等については今後更に研究したいと思っている。

参 考 文 献

- 1) C. A. Ludeke; Mechanical model for demonstrating sub-harmonics. Amer. Jour. Phys. 16, 430, 1948.
- 2) G. E. H. Reuter; Subharmonics in non-linear system with unsymmetrical restoring force. Quart. Jour. Mech. and App. Math. 2, 198, 1949
- 3) 国井修二郎: 非線型強制振動の週期解について (第2報), 第28期機械学会総会前刷

金属鹽水溶液の流電作用による金属 表面の変遷に関する研究 (第7報)

銅陽極の受働態化に及ぼす液温上昇速度の影響

(1953年8月20日受理)

安 房 信 輝*

A Study on the Changes of Metal Surface Caused by Electrolysis in Metallic Salt Solutions (Report 7)

Effects of Rising Velocity of Liquid Temperature on the
Passivation of Copper Anode

By Nobuteru AWA

The rise of liquid temperature increases the electric current greatly; suppresses the tendency of passivation, and dissolves off all the metallic sulphate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), which has formed on the surface of the anode.

In view of the fact that the metallic salt becomes soluble with the rise of liquid temperature, it can be considered that the metallic salt adhering to the anode plays the leading part in making the passivation possible.

However, the passivation necessitates the formation of oxides upon the anode, as the metallic salt, in general, are not minute but extremely rough.

This report gives some effective and appropriate views on these two points as described above.

1. 緒 言

Passivity film の急激な生成と、その後の皮膜が割合簡単に剥脱されて終り硫酸銅水溶液中の銅陽極の変遷を $A-V$ 曲線から確かめ、皮膜の性質に関する理論を一層明白にするために有意義な要素と認められる液温の影響に就いて系統的な測定を行った。

液温を上昇すると、液全体としてのエネルギーが次第に高まり、ために電解反応が容易になるが、陽極溶解はかえって加速され、同時に電解質成分特に硫酸銅の陽極への電着が阻害されるので皮膜の構成が遅延して受働態化が抑制される結果になる。この様な事実については以前にも報告したので¹⁾ 本報は作用機構に関連して皮膜の可溶性を言及し、別に場の条件を与え、更に前報と併せて銅の陽極現象に関する考察を進めることに主旨を置いて遂行した。

2. 予備研究による考察

前報に記述された銅陽極と硫酸銅固着の関連は銅表面の変遷の全体に亘って重要な作用機構を有している。

硫酸銅水溶液が濃厚・低温の場合には受働態化が著しく速められて硫酸銅結晶は容易に固着されるが、液温を上昇するような場合には硫酸銅は次第に消去して銅の溶解が加速される。該事実は第1図～第4図及び後報X線測定によって判断することが出来る。

硫酸銅皮膜の生成が銅に耐蝕性を与える事実については過去の研究に詳しいが、これに関連し且これと同じ考察が受働態化現象に関連して銅の腐蝕現象について述べられることは誠に興味深い事柄である。

3. 実験方法

測定装置及び方法は本研究第2報の場合と大体同様である。

第一の測定は測定槽に於ける電解質濃度と電流線の $A-V$ の関係曲線より、受働態化電圧及び分極電圧を与え

* 日本大学工学部工業化学科教室 山本研究室

る液温の影響に就いて論じ、第二の研究は基準 $A-V$ 曲線上の任意の一点を選定して浴温を時間的に上昇せしめた場合の陽極の挙動に就いて論ずる。

受動態の研究では液温による影響とそれに対応する時間の影響が必然的に問題とされなくてはならない。

浴温変化の測定には一定液温を保持するような二重のビーカーを設けて容量 100 cc 内側ビーカーに供試液を注入し、液温 25°C より 70°C までの上昇時間を 6 分即ち $1/8 [0^{\circ}\text{C}/\text{sec}]$ の場合と、12 分即ち $1/16 [0^{\circ}\text{C}/\text{sec}]$ 、15 分即ち $1/20 [0^{\circ}\text{C}/\text{sec}]$ の 3 者に就いて系統的に実験した。なを前者は測定困難なために本報では後者のみにについて論述して現象と原因の相互関係を取扱うようにした。

用いられる電解銅線は長さ 20 cm、厚さ 1.2 mm、白金線は長さ 15 cm、厚さ 1.0 mm にして供試液との深度は 5 cm、その場合の液量 225 cm、電極間距離 3 cm とする。

最初の液温は 25°C であるが 30% 硫酸銅水溶液の場合には過飽和となるので 35°C で行った。

なお、皮覆の脱落性を観察するために本研究第5報の主旨に基づきプロペラを有する硝子棒の攪拌を 300 r. p. m で行った。

4. 実験結果

(1) 各濃度の硫酸銅水溶液の液温を規則的に変え、その様な液温の供試液の一つ一つについて $A-V$ 曲線を銅線及び白金線によって観測した数種の例を挙げれば第1図及び第2図の如くである。

可溶性なる銅陽極では第1図の如く顕著なイオン化反応

を起して電流の上昇割合が液温に比例して規則的に高まり、受動態化電圧及びその時の電流は第3図の様に液温によって助長され、第4図の様に濃度に抑制される。

この場合陽極の溶解は上面の液が下部にむけて流れるような状態で消耗され、素地は多少黄色の光沢面で輝くようになる。

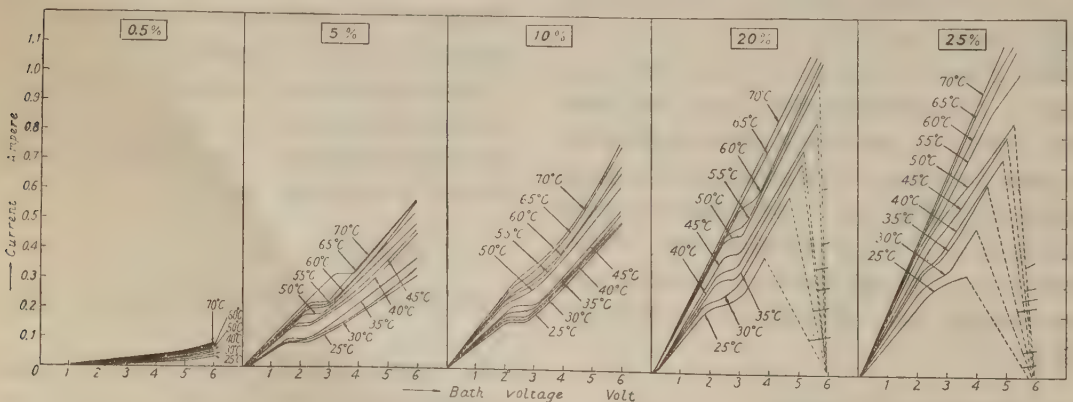
不溶性なる白金陽極では第2図の如くエネルギーの減んじかたが少いので、電解質の集積は容易であって必然的に分解電圧が小さくなる。いま一つの現象は分解電圧後の曲線の変動である。即ち所定浴電圧間の電流が緩慢ないしは降下する特異現象が規則的に現われる。該現象は稀薄液ほど顕著で、高温となる程この現象を観測するのに高い電流を必要とする。これは瓦斯気泡による変極的作用あるいは硫酸銅の陽極集積を因とする一種の所謂分極現象であると考えられる。また分解電圧以前に電流の通ずる所謂残余電流は電圧計を通れる電流にはかならず、Blank test より判断すると分解電圧以上では絶対に電流は通じ得ない。

液温上昇による受動態化電圧の上昇、分解電圧の降下に就いては本研究第1報第7図にも記載してある。

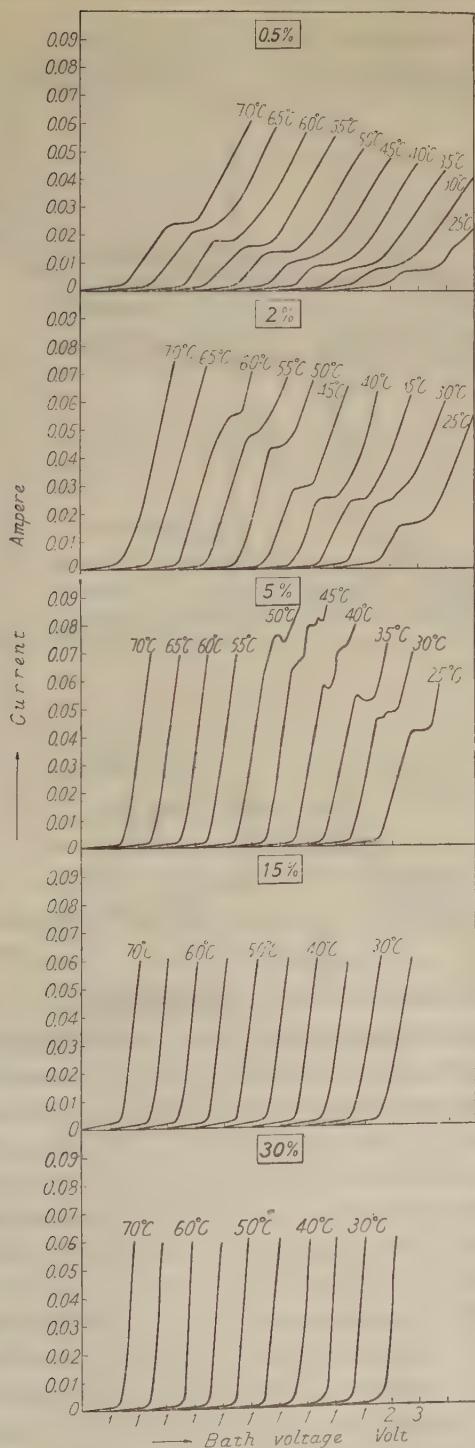
なお受動態化電圧及びその時の電流に与える液温、濃度の関係曲線は第3図、第4図に一括して図示する。

(2) 基準曲線上の浴電圧を適宜に撰択し、しかる後に放置して浴温を一定速度 $1/2 [0^{\circ}\text{C}/\text{sec}]$ で第5図のように上昇したときの、 A 及び V と液温との関係曲線は第6図のようである(液の蒸発減量は $1.2 \sim 4.0$ cc)。

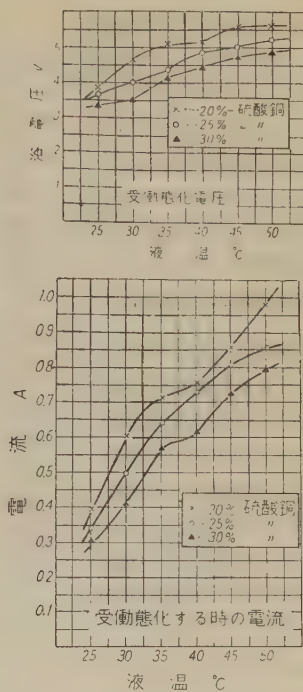
受動態化後の電流及び浴電圧の激しい動揺或いは電流の急速な上昇は、陽極表面上の皮膜が眼に見えて剝脱される場合で、既に $20 \sim 35^{\circ}\text{C}$ の液温で落下されることが多い。皮膜の剝脱は硫酸銅固形物の溶解点に略一致する。



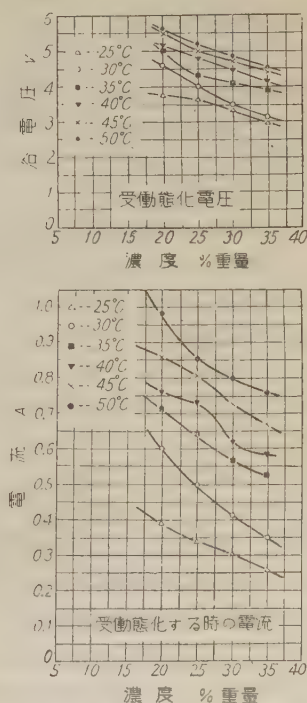
第1図 液温変化による電流 - 浴電圧曲線
供試液： 硫酸銅水溶液 電極： 銅試験線



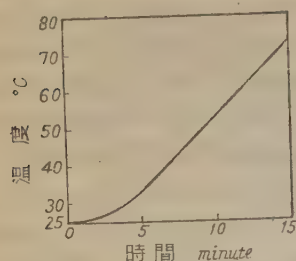
第2図 液温変化による電流-浴電圧曲線
(供試液: 硫酸銅水溶液, 電極: 白金試験線)



第3図 受働態化電圧及び受働化電流と液温との関係 (所定濃度による)



第4図 受働態化電圧及び受働化電流と硫酸銅濃度との関係 (所定液温による)



第5図 浴温上昇の時間過程

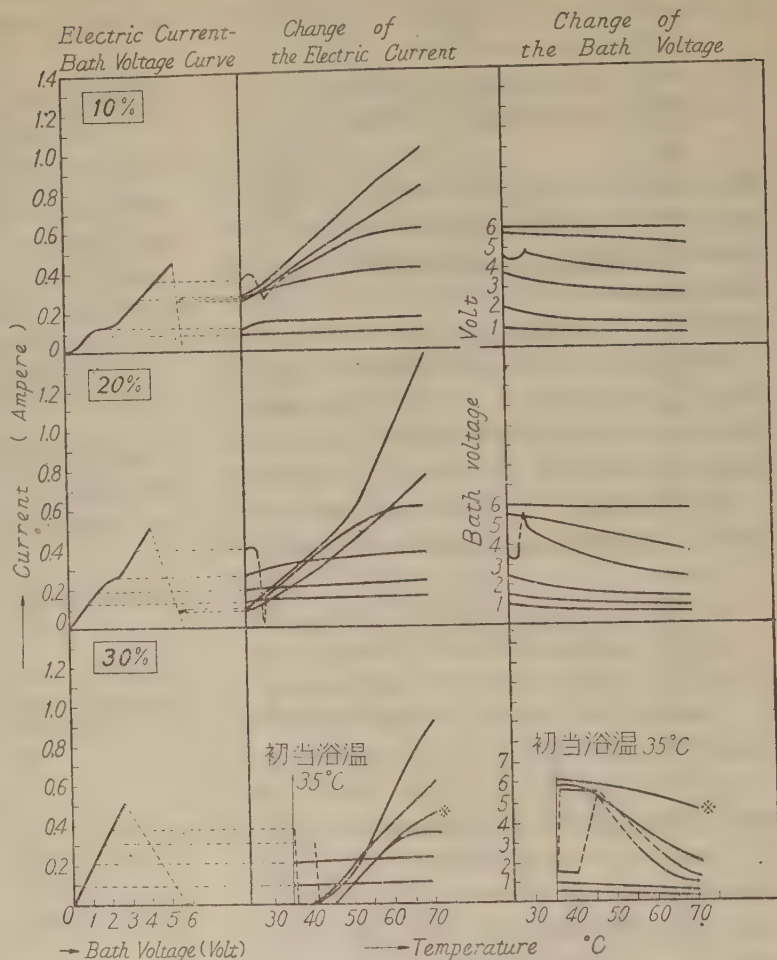
(3) この見解を一層明白にする目的をもってある流電時間後に液の攪拌を施してその影響を試みた。この方法は陽極表面上の皮膜を瞬間的に取除く様に考慮され、剝脱に伴う電流の上昇を観測し、同じ初当電流で皮覆を生じ得ない受働態化電圧以下の浴電圧の電流過程とを比較対照するようにした。

20%硫酸銅水溶液に於ける結果は第7図のようになる。

即ち、受働態化後の一時的電流降下より除々に電流が上昇する過程に於いては陽極保護皮覆の剝離が不可欠なものであるが、これに反して受働態化の過程に於ては必ずしも不溶性塩の剝離と気泡の発生を伴うとは限らない。この過程では陽極上位より液色の異なる

液体が流下し始めそれと共に受働態化の変遷が起る。この点はすべての金属塩水溶液の全般に共通な現象である。即ち皮膜の構成が受働態化の変遷をもたらし、皮覆の剝脱が電流の上昇を助長することは、金属塩の電解作用に何等かの意義を有することである。この流下現象は硫酸亜鉛水溶液中に於ける亜鉛陽極等の場合にも、極めて明瞭に現われる。

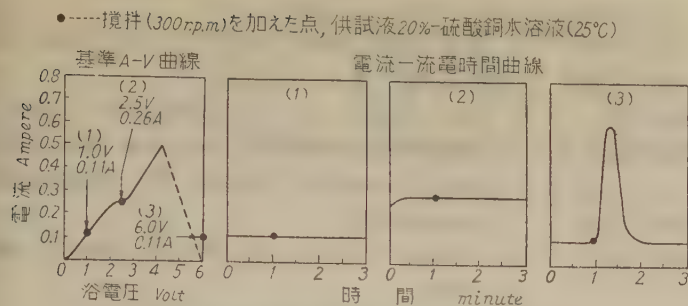
(4) 更に、同じ論拠に基づいて剝脱と電流上昇過程の模様を電源中絶及び再継によって観測したところ第8図の如き結果を得た。即ち電流を開くと共に陽極の表面形成物は破壊されて陽極の流電作用が図示の様に高まるが、再び降下して継続所定時間経過の後には緩慢に上昇し、除々に安定状態(初当電流)に復帰されるようになる。電流の中絶や再継を行っても、ある時間がたつと必ず初当電流の 0.1 A に復帰することは第7図の場合と全く同一な現象である。



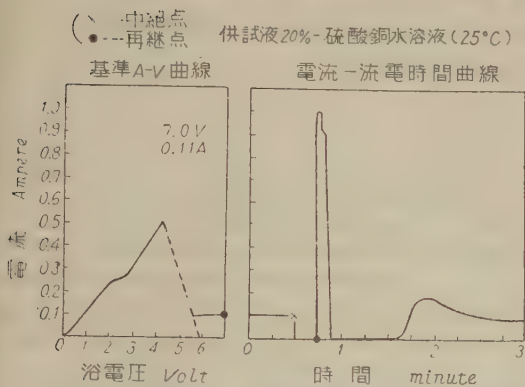
第6図 浴温上昇過程に基く浴電圧及び電流の関係曲線

結局、受働態化と共に生成される形成皮覆物は粗雑で極めて剝脱し易く、密着性の弱い皮膜で、電源中絶後その儘の状態では剝離される程であるから、僅かな衝動的な作用によっても電流の上昇を観測することが出来る。なお、電流上昇後に再び降下するのは電極のエネルギー差により金属塩電着が惹起されるからであって、金属表面変遷に役立つ金属塩の影響を露呈した電気化学的特性であると見做すことが出来る。

20%-硫酸銅水溶液を例にとって、受働態化後に観察される諸事項の中で特異な点を記述すれば大方次の如くである。浴電圧の上昇と共に陽極表面に気泡を発生し、皮覆は剝脱沈降し、その後は瞬間的に再び受働態化して、最低電流となりその後約 45 秒を経過して電流が上昇し始めるが、この時には必ず皮覆の剝離と多量の気泡を発生し、2~3分にして黄赤黄色の輝いた面になり、5分位の後に気泡発生が停止された表面に黄色皮膜が覆われて、



第7図 攪拌が電流変化に及ぼす影響



第8図 電源中絶、再継が電流変化に及ぼす影響

その周囲 0.02~0.05 mm の液色が硫酸銅色と異っているが、これは光の屈折の相違によるものと思われる。この現象の凡てにわたって陰極表面から気泡の発生することは殆んど無い。

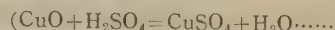
5. 実験結果の考察

銅の耐蝕性に関連して硫酸銅皮覆の生成が暫々論議されるが、一般に銅の腐蝕は酸化を基礎反応として促進され、生じた塩基性酸化物と酸の作用によって不溶性塩の皮覆が生成されることによる。それ故に陽極現象における銅にしても、皮覆が不溶でしかも緻密であることを前提としてその後の腐蝕の抑制作用を説明することは可能である。

比較的稀薄液における低電圧では所謂銅の電溶圧と硫酸銅水溶液の滲透圧の差、即ちエネルギー差が小さいが、浴電圧を上昇させると陽極のエネルギーが増大して、溶解反応が加速し、瞬時的に不溶解性となる。陽極に硫酸銅が電着される作用機構を考察すれば大方次の如くである。

(1) 極間エネルギーは浴電圧の上昇と共に高まり、両極のエネルギー差をとることによって電解質なる硫酸銅が陽極に固着される。

(2) 陽極表面に生成する塩基性酸化物が遊離硫酸に働いて生ずる



気泡の発生を認めない場合)

(1) は金属化学の基礎的な面で普及される問題で、湿度と SO_2 を或る量以上に含有するような大気中では、銅表面に CuSO_4 の層を生じて銅表面が、著しい耐蝕性を発揮する事実がある。また銅の耐蝕性は、化学反応面では (2) が適当であり、硫酸銅水溶液中に於ける銅陽極

の溶解とそれに伴う硫酸銅の析出のためには (1) が成立するものとも考えられる。

銅陽極表面上に生成される酸化物の皮覆に就いては結晶学的に空間群が定められ CuO 及び Cu_2O の生成は確定的であり²⁾、又 Allman 及び Hickling の研究報告によれば $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ 等の生成も正しいと考えられている³⁾。なお著者の A-V 曲線に基づくと更に高度の酸化作用を考えることも出来る。Müller 等も NaOH 中に於ける銅の陽極現象を研究⁴⁾して著者と同じ方向の考察を発展させている。

高級なる銅の酸化物、即ち銅の 3 価を前提とする場合には、その化合物が不安定なために気泡を発生しながら Cu_2O (又は CuO) に変遷するものとする。受働態化後浴電圧降下。電流上昇の逆作用が起りこれと同時に陽極表面から多量の瓦斯気泡が発生されるのは上述の事柄に関連がある様にも考えられる。但し、銅-銅酸化物-硫酸銅の層が形成される場合には、硫酸銅下の酸化物が受働態化に寄与する事実を確認することが極めて困難である。

6. 結 言

銅陽極の受働態化の原因の一つはおそらくは、銅の高級酸化物の生成を前提とし、それが不安定なために $\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ (又は CuO) に分解するように考えられるのである。その事実としては突如的な気泡の発生と、硫酸銅皮覆が溶解除去された表面に赤黄色の所謂 Cu_2O の類似色皮膜が認められるからでもある。

なお、著者が既報と共に判定した $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の集積固着が受働態化に与える影響に就いては銅の大気中に於ける耐蝕性からしても必然的であると思う。瞬時的に不溶性塩が形成して受働態化が促進するという見解は電解質成分の自由電子を採り入れない結晶状態で固着する硫

酸銅である以上金属化学的には当然な事実でもあり、液温の上昇によって硫酸銅の固着を機械的に切削する方法をとれば、形成物は再び剝脱して陽極銅の溶解と相俟って電流の上昇が認められ、必然的に受働態化は抑制されるのである。

研究の遂行に際して種々御指導を賜った山本洋一教授並びに後記の実験に協力してくれた阿部毅男君に対して深謝する次第である。

- 1) 著者: 金属表面技術 Vol. 2 NO. 1, 26 (1951) (研究その 1)
- 2) CuO 空間群 C_{2v} , Strukturbericht (1937), Wyckoff: The structure of Crystals (1935) Cu_2O cubic ($a_0=4.252$) Wyckoff: The structure of Crystals (1935)
- 3) Allmand: J. Chem. Soc. **95** 2151 (1909), **97** 603 (1910)
- 4) Müllen: Z. Elektrochem. **13** 133 (1907)

金属鹽水溶液の流電作用による金属表面の変遷に關する研究 (第8報)

銅陽極の受働態化に及ぼす浴電圧上昇速度の影響

(1953 年 8 月 20 日受理)

安 房 信 輝*

A Study on the Changes of Metal Surface Caused by Electrolysis in Metallic Salt Solutions (Report 8)

Effects of Rising Velocity of Bath Voltage on the Passivation of Copper Anode
(Proved positively by Debye-Photograph)

By Nobuteru AWA

Through this study, it has been learned that: the slower the velocity of bath-voltage rise, the conditions for electrolytic adhesion of the metallic salt ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) become favorable with time; consideration of this with the formation of oxides leads to the conclusion that passivation is quickened under these conditions.

The conclusion was made by the observation of Debye photograph that the film formed on the surface of the anode is $\text{Cu}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and the oxides at the moment of passivation is $\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ gas.

In case of the electrolytic adhesion of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ due to the anode, two such actions as the formation of oxides and the electrolytic adhesion of metallic salt become very important in relation to the mechanism of the passivation phenomenon.

1. 緒 言

銅硫酸水溶液中に於ける銅の腐蝕現象に關する一連の研究は、酸性銅電鍍、電鍍、銅の直接電解精製法、電気溶解電流の無効電流及び銅の電多の腐蝕等に亘大な応用分野を有しているが、学問的にも亦重要な要素が金属の polarization and passivation を論議する際に露見される。

以來、受働態に關する研究は主に鉄及び鋼に就いて取扱われているが、特異現象を有する新系の諸現象は金属の変遷を説明する上に、あるいは金属の腐蝕を論述する上に重要なものとされなくてはならない。

然して、一般に金属の受働態に關する研究方法として、その現象に影響を与える種々の要因を求め、電流-浴電圧の関係曲線を求めることによって確証するのが最も賢賢とされる。

但し、該曲線は測定時間に影響されるので、所定時間を定めた上で諸変化を考察しなければならない。

そこで本報は腐蝕現象の中、特に受働態化に及ぼす浴電圧上昇速度の影響を系統的にしらべ、基準曲線の採用に關する意義に就いて言及すると共に、金属電極電位の理論を更に発展せしめる目的をもって遂行した。

2. 実験方法

測定装置及び方法は本研究第1報の場合と大体同じである。

測定は浴電圧上昇速度を規定して種々な濃度の硫酸銅水溶液に就いて行った。

供試の電解銅線は長さ 20 cm、厚さ 1.2 mm にして供試液と共に浸漬深度 5 cm、その場合の液量 225 cc、電極間距離 3 cm、液温 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ とし、過飽和になる 30% 硫酸銅水溶液に対しては僅かに加温した。規定は 0.1 V。当りの浴電圧上昇時間を 5, 15, 36 及び 60 秒とする。よって 6 V. までの上昇時間は各々 5, 15, 30 及び 60 分となる。なお、受働態化後はそのまま 1 分間

* 日本大学工学部工業化学科教室

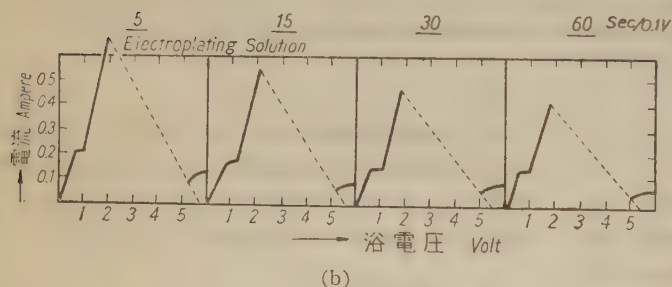
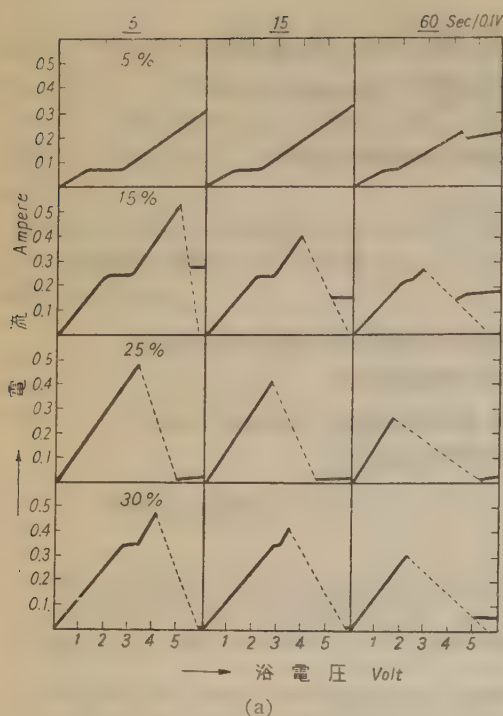
第1表 受働態化電圧及び受働態化電流に与える浴電圧上昇速度の影響

濃度 (%重量)	受働態 化条件	浴電圧上昇速度 Sec/0.1V			
		5	15	30	60
5	V	—	—	4.9	4.3
	A	—	—	0.26	0.22
10	V	5.5	4.7	4.0	3.4
	A	0.45	0.37	0.30	0.24
15	V	5.0	3.9	3.1	2.8
	A	0.53	0.395	0.31	0.26
20	V	4.2	3.6	2.9	2.2
	A	0.51	0.41	0.325	0.26
25	V	3.3	2.7	2.3	1.7
	A	0.48	0.41	0.34	0.27
30	V	3.8	3.2	2.6	1.9
	A	0.48	0.41	0.36	0.31
Electroplating Solution	V	2.0	1.9	1.7	1.7
	A	0.66	0.54	0.45	0.42

(注) 30%のVは濃度との系統的变化に従はず、不規則である。(此の場合飽和状態に達している)

受働態化後の浴電圧降下、電流上昇の逆変化は上昇速度の速やかな程大きく緩やかな程小さく現われるが20%附近になると上昇速度に無関係になり、それより濃厚液では上昇速度の速やかな程小さく現われるようになる。但しこの現象の全般にわたって降下、上昇が同じ経路をたどることに共通性がある。

受働態化後1分間の放置時間をおくことの目的は、保護的薄膜の剝脱の程度を観測することにある。そして放置の間におおむね安定状態に復帰して定浴電圧と定電流を保持するようになるのが常であるから、安定状態となるための時間が不十分な場合にはその後の浴電圧と電流の曲線が上向きの拋物線になる。該現象は上昇速度の緩やかな場合に暫々観測されることで14~22%-硫酸銅水溶液及び酸性銅水

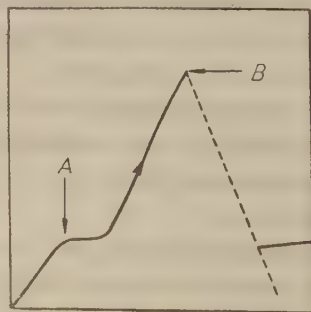


第1図 浴電圧の上昇速度変化による A-V 曲線

3. 実験結果

5, 10, 15, 20, 25 及び 30%-硫酸銅水溶液と一般の標準の酸性銅電鍍液 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 200 g, H_2SO_4 : 50 g, 蒸溜水 (pH 6.8): 11) について観測した A-V 曲線の一例は第1図の如くである。

撓動抵抗器による浴電圧上昇の経過速度の遅い場合には早い速度の場合よりも受働態化が容易であり、電流は相対的に減少し、緩慢曲線(浴電圧間の電流が殆んど一定している受働態化前の曲線)の範囲が縮小し且その可能性が次第に減じ、一定電流の間隔が狭く遂に且高浴電圧を必要とするようになり、ついには濃厚液もしくはZu型のA-V型体をとるようになる。受働態の変遷は第1表に総括した。



第2図 (a)

溶液の場合には特に顕著である。

然るに図中に於いて明らかなように同一濃度では上昇速度による勾配の緩急の差はあまり明瞭でない。

上述を総括して A-V 曲線上の特異な部分を解析して図示すると第 2 図のようになる。

4. 陽極現象と金属鹽電着の考察

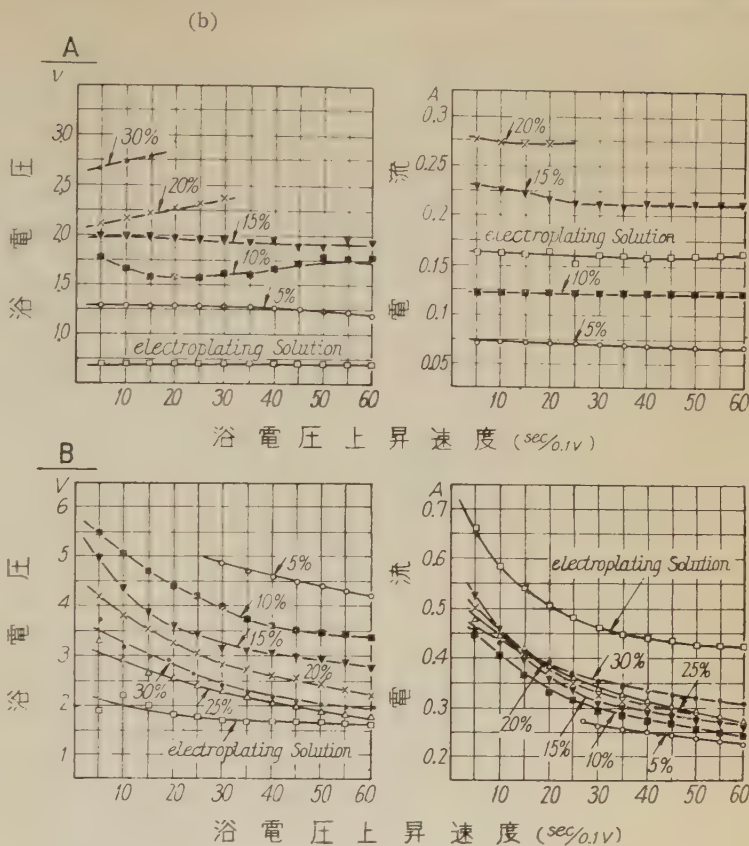
浴電圧に伴う陽極現象を前報にならって考察する。

浴電圧上昇速度の緩急が陽極の受働態化に関係する事実については第 1 表に示めされる通りであり、第 6 報、第 7 報において特に論述した硫酸銅電着の耐蝕性の事実、この研究に於いても是認することが出来る。

浴電圧上昇に長い時間をついやすようにすると陽極銅表面上に固着される緑色物質の析出は比較的低電圧でも可能になり、その結果として受働態化が容易となる。第

7 報の“液温上昇が受働態化を抑制する”事実は硫酸銅の可溶性が液温に影響されて溶解剥脱され、溶解が高まると共に電流の急上昇が起る結果になっている。硫酸銅電着は後述の X 線測定の結果でも確認され、硫酸銅電着下地の酸化皮膜の生成に関しては既報で考察した。

第 3 図は 20%-硫酸銅水溶液の A-V 曲線上の電極状態である。浴電圧の上昇度に比例して陽極の黄橙色は濃くなり、受働態化後に於いては茶色を帯びた皮膜が黄色となり、濃度が大である程色は濃くなる。然し場の条件が液温上昇の如き場合には皮膜が溶解した後の表面が輝いた美しい反射度の高い赤桃色に化する。(写真ではに色彩の程度を見ることが出来ないが硫酸銅電着が影響する表面の粗雑性多孔性を大方観察することは出来る) 陽極の色彩変化はおおむね受働態化前では茶褐色でその後は橙朱色になり、硫酸銅の可溶あるいは電解作用によって剥脱した面では赤桃色となる。この赤桃色皮膜は NaOH、と食塩混液を銅を陽極として電解した場合の粉末 Cu_2O 、あるいは硫酸銅水溶液に苛性アルカリを加え水酸化第二銅の沈澱したものを葡萄糖で還元して得た粉末 Cu_2O な



第 2 図 浴電圧上昇速度に伴う浴電圧及び電流の変化

どと同色であり、黒色に近い茶褐色は銅の高温酸化で得た CuO に同似しているように観察される。

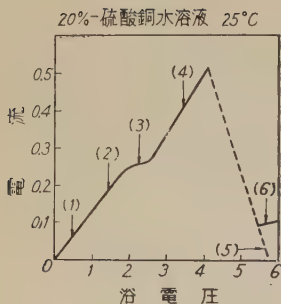
Allmand, Randall 等は NaOH 中の銅の陽極現象を研究して $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ の Potential について報告している。

硫酸銅水溶液が濃厚低温でない限りは低電圧の陽極表面には硫酸銅結晶の電着を認めることは出来ないが、受働態化時には赤茶色の表面に粗雑な硫酸銅が明らかに固着されている。

第 4 図は 20%-硫酸銅水溶液の A-V 曲線上の 1.0 V と 14.0 V に放置した場合の陽極状況の変化である。

活性態を維持している場合には僅かな皮覆物と共に陽極溶解による消耗が行われ、受働態化後の放置では皮覆が時間経過と共に次第に剥脱落下し、ついには反射度の高い赤桃色皮覆に移遷するようになる。なを、陽極の溶解切断時間は 14 分 06 秒 (10.80 V, 1.11 A) ~ 14 分 30 秒 (22.65 V, 0.22 A) である。

第 5 図は 20%-硫酸銅水溶液中で基準 A-V 曲線を作りながら皮覆が剥脱しない様に 6 V に 15 分停滯後緩や



測定項目	試験番号	1	2	3	4	5	6	7
V		0.5	1.5	2.3	3.5	5.8	5.8	14
A		0.05	0.18	0.25	0.39	0.02	0.09	0.59

7は第6報の試験法に準じ14V,0.6Aで試験する。

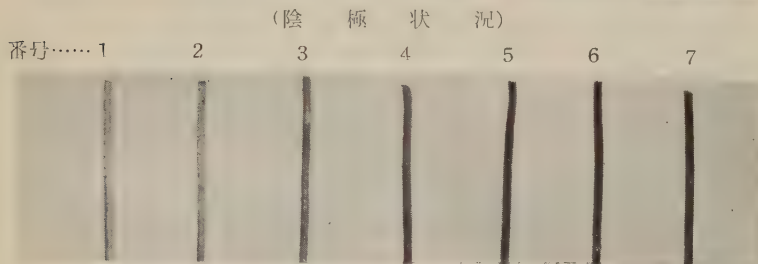
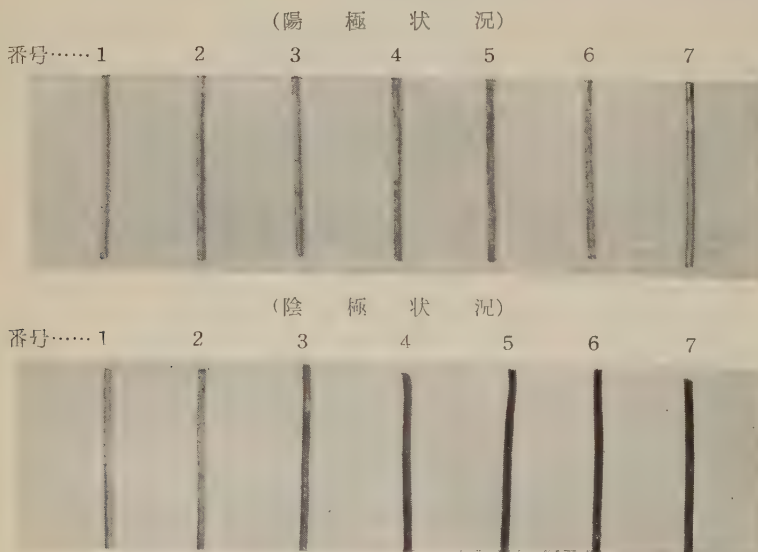
かにひき上げて採集した陽極表面の皮覆物を Debye 写真に収め、正規の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 写真と比較しあるいは粉末写真を Bragg の方程式により解いて判定した結果 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ であると認められた場合の写真である。

写真 (a) は受働態化後の陽極より得た黄色の強い皮覆物質の Debye photograph であり、(b) は純粋な基準 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の Debye photograph であって、いずれも算出及び比較対象によって判定されている。

5. 結 言

浴電圧上昇速度の緩急は受働態化の研究を進める上に絶対不可欠な要素とされなければならない。それは A-V 曲線より受働態化の傾向を論及する場合に上昇速度が多分に影響するからである。

浴電圧上昇速度が緩慢な場合には、電解質の集積即ち硫酸銅の陽極への固着が有利になるための時間が与えられ、さらに言及するならば反応熱が伴はないことを前提



第3図 A-V 曲線作整中の陽極及び陰極の状況

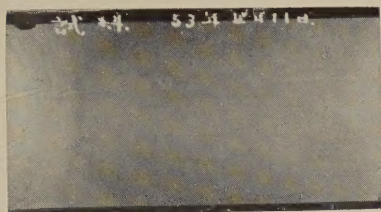
(活性態維持)				(受働態化後放置)			
(初当)	1.0 V	(30分後)	0.99 V	(初当)	14.0 V	(2分後)	13.36 V
	0.127 A		0.132 A		0.59 A		0.86 A
	(27°C)		(27°C)		(27°C)	(4分後)	(31.8°C)
							12.57 V
							0.92 A
							(34.0°C)



第4図 陽極状況の時間的変遷
(供試液: 20%-硫酸銅水溶液)

第5図 Passivity film の X.Rays diffraction (Debye-Scherrer methode) による、電着物は黄色系皮膜)

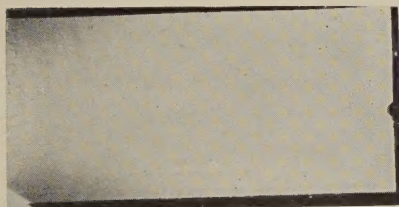
(a) 20 %硫酸銅水溶液中で 受働態化後 6 V, 15 分間放置したる陽極試料



X 線 CuK α 発生電圧 30 KV

X 線電流 8 mA, 露出時間 2 時間 50 分

(b) 正規の CuSO $_4 \cdot 5H_2O$



X 線 CuK α 発生電圧 30 KV

X 線電流 9 mA, 露出時間 3 時間 10 分

として、受働態化を助長する一切の条件が時間的に与えられるからである。また受働態化以前で陽極変極を助長する作用は流電時間に比例する。

このような結果は電鍍操作中に必要以上の浴電圧を与えて作業する時に陽極の溶解度が暫々減退される事実からも理解される。

なを Debye 写真の結果を総合して考察すると、電解

質は陽極だけに集積し、ついには硫酸銅が電着されるけれども、陰極にはそれと同一な物質を認め得ない。そしてこのことは金属の均一電着性などとも関連があるようである。しかし、受働態化後の電圧を極度に高めれば電解質は電解或いは溶解して次第に剝脱されるようになる。

この現象は陽極と陰極にエネルギー差を電圧として与えることによって出現されるもので、電解質としての金属塩が自然の儘で分解することではなく、液が電極の場となって金属塩が固着し次に酸化物が生成されるのであるが、Passivity film は除々に溶解して受働態化後の侵蝕を加速する。このような理論の発展はさらに金属塩水溶液の諸般の電解作用にも意義があると思われる。¹⁾

既報記述の如く電解質が通常の単塩溶液ではなくて結晶状態で陽極に固着されるような金属塩水溶液の場合には陽極のイオン化は金属塩だけでも阻止される。例えば液が電解状態であっても自由電子が動かなければ結局電流の通過が抑制され、これが電圧上昇、電流下降の変活現象を惹起す一つの原因となる。この皮覆が緻密で不溶性ならば酸化物の生成を前提とすることなしに受働態化機構は成立されることにもなる。然し大抵の場合には固着状況が粗雑且多孔質であるために、未皮覆の小孔部の電流密度が高くなって、小孔部より遂次に酸化物が形成上されるようになる

研究の遂行に際して種々御指導を賜った山本洋一教授並びにX線測定に援助を頂いた阿部毅男君に対し深謝する次第である。

1) 著者： 鍍金新報 53, 54, 67, 68, 69, 70, 74 号 (1952~1954) (1報~7報)

昭和29年9月25日印刷

昭和29年9月30日発行

発行者

日本大学工学研究所
東京都千代田区神田駿河台1丁目8番地
電話 東京(29) 7711~7719

Published by: The Research Institute of
Technology, Nihon University.
Address: No. 8, 1-Chome, Surugadai,
Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo.

印刷所

株式会社 国際文献印刷社
東京都千代田区富士見1丁目10番地

印刷者

笠井康頼
東京都千代田区富士見町1丁目10番地

【非 売 品】

